

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

M. VSÉVOLODE DE GOLOUBINOFF

—|o|—

1^{re} THÈSE : Contribution à l'Etude de briques silice (Détermination de la constitution par dilatométrie).

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 18 novembre 1925 devant la Commission d'examen

Président	MM. A. GUNTZ
Examineurs	{ A. TRAVERS
	{ L. LONGCHAMBON

—o—

NANCY
SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1925



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555808_0010

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

M. VSÉVOLODE DE GOLOUBINOFF

||

1^{re} THÈSE : Contribution à l'Etude de briques silice (Détermination de la constitution par dilatométrie).

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 18 novembre 1925 devant la Commission d'examen

Président	MM. A. GUNTZ
Examineurs	{ A. TRAVERS
	{ L. LONGCHAMBON

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1925

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. PETIT

Assesseur: M. GAIN

Professeurs honoraires: MM. BLONDLOT, CARTAN,
BLAISE, LE MONNIER, THOULET, MULLER,
GUYOT.

Chargé de cours honoraire: M. MILLOT

Professeurs:

MM. PETIT	Chimie agricole.
VOGT	Mathématiques appliquées.
GUNTZ	Chimie minérale.
CUÉNOT	Zoologie.
GAIN	Botanique.
GUTTON	Physique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
MAUDUIT	Electrotechnique.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
BOURION	Chimie physique et Electro- chimie.
DARMOIS (E.).....	Physique.
VAVON	Chimie organique.
DARMOIS (G.).....	Analyse supérieure.
LONGCHAMBON ...	Minéralogie.
FALLOT	Géologie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
TRAVERS	Chimie industrielle.
CORNUBERT	Chimie.
BOUIN	Zoologie appliquée.
GRUMBACH	Physique.
CROZE	Physique.
MENTRÉ	Mécanique appliquée.

Chargé de Cours:

M. JOLY Géologie de Lorraine.

Maître de Conférences:

M. RAYBAUD Botanique.

Secrétaire: M. BERTRAND



PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Etude de briques silice

(Détermination de la constitution par dilatométrie)

AVANT-PROPOS

BUT DU PRÉSENT TRAVAIL

Nous avons eu pour but la détermination quantitative des constituants de la brique silice.

La connaissance de cette constitution fixe en effet la qualité de la brique et doit par suite permettre de diriger rationnellement la fabrication.

Cette étude nous a été inspirée par M. A. TRAVERS, professeur de Chimie industrielle à la Faculté des Sciences de Nancy, qui en a dirigé de façon constante tout le développement.

Dans la partie minéralogique et optique, nous avons eu souvent recours à M. LONGCHAMON, professeur de Minéralogie à la même Université qui nous a entouré aussi de ses Conseils.

Nous devons à l'aide précieuse de ces deux Maîtres qui ont consacré à la direction de notre travail de si nombreuses heures, d'avoir mené à bien cette étude un peu aride.

Nous sommes heureux de pouvoir leur exprimer ici toute notre reconnaissance.

Nous tenons enfin à remercier le Conseil de l'Université de Paris, plus spécialement feu M. GENTIL, M. EISENMANN, M. PATOUILLET et M^{me} BIANCONI de l'Institut d'Etudes Slaves, qui nous a accordé une bourse d'Etat.

Nous sommes d'autant plus sensibles d'une telle marque de confiance que nous nous rendons compte des difficiles moments que la France traverse actuellement.

Nous n'oublions pas non plus l'accueil cordial qui nous a été réservé, durant notre service de surveillant d'internat, par l'Institut des Frères des Écoles Chrétiennes et particulièrement par M. JACQUOT, Directeur de l'Institution Saint-Joseph.

INTRODUCTION

INTÉRÊT ET HISTORIQUE DU PROBLÈME DES BRIQUES SILICE

Rôle et applications des briques silice dans l'aciérie. - Origine des briques

Etude du problème de la fabrication dans divers pays industriels

APPLICATIONS DES BRIQUES SILICE

Les progrès de la Métallurgie, et plus particulièrement de l'aciérie Martin et du Bessemer, sont dûs, en grande partie, à l'emploi de la brique silice comme revêtement réfractaire.

C'est en effet en 1862, à Fourchambault, qu'on fabriqua pour la première fois l'acier sur sole.

L'échec du procédé fut d'ailleurs complet, à cause de l'effondrement du réfractaire (briques silico-alumineuses). La fabrication ne put reprendre que lorsqu'on employa un revêtement siliceux. (1)

Ce fut un an plus tard que MARTIN, guidé par les conseils de SIEMENS, revêtit ses fours de Sirail de briques Dinas, utilisées par les métallurgistes anglais depuis une cinquantaine d'années déjà. L'expérience fut à tel

point concluante que le procédé s'étendit.

Actuellement tout le monde connaît l'importance de l'acier Martin et l'on sait que le procédé n'a réussi que grâce à l'emploi heureux de la brique silice.

Le revêtement siliceux est utilisé aussi dans le Bessemer acide. Il trouve encore des applications dans les mélangeurs, dont il protège les endroits les plus exposés à l'action des flammes.

Son emploi dans les fours à coke (1) tend à se généraliser de plus en plus.

Enfin, on en constitue des voûtes de fours de verreries, etc...

C'est surtout pour les pays de grosse métallurgie que la fabrication de réfractaires siliceux a une importance capitale.

En France, par exemple, où la production de briques était sensiblement nulle en 1913, l'importation se chiffrait à 35.000 tonnes et pendant la guerre (1917-1918), elle doubla sensiblement (65.000 tonnes). Les briques utilisées de nos jours dans un certain nombre d'usines françaises viennent encore en grande partie d'Allemagne.

(1) L'avantage des briques silice sur les autres réfractaires n'est pas leur degré réfractaire. Les briques silico-alumineuses ont un point de fusion au moins aussi élevé. Ce qui fait leur qualité, c'est leur résistance à l'écrasement à chaud (1.400°-1.600°). A ces températures la plupart des autres réfractaires se ramollissent (sans fondre), alors que la silice conserve une résistance à l'écrasement

encore très appréciable ($R > 10 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ à 1.600°) d'après H. LE CHATELIER et BOGITCH, C. R. (T. 165), 1917, p. 218.

(1) Les batteries construites récemment, par exemple celles d'Heinitz, Pont-à-Mousson, sont en briques silice.

ORIGINE DES BRIQUES SILICE

La brique silice a été fabriquée pour la première fois en Angleterre (pays de Walls), avec un quartzite très pur (98-99 % SiO_2), appelé Dinas ou Ganister.

La matière première était malaxée, après broyage, avec 2 % de chaux sous forme de lait, puis moulée à la main, séchée et, enfin, cuite entre les montres 16-19, pendant deux semaines au moins.

La brique obtenue était très blanche, très réfractaire (P. F. > 1750°), très solide ($R > 140 \frac{\text{kg.}}{\text{cm}^2}$). Par rapport à son volume initial (avant cuisson), elle avait subi un gonflement notable (allant parfois jusqu'à 20 %).

La brique bien cuite, mise en service, ne devait plus gonfler (1). Cette première fabrication de briques silice réussit grâce à la qualité particulière du quartzite de Dinas et ne fut pas notablement modifiée dans la suite.

APPARITION DES BRIQUES SILICE EN ALLEMAGNE

Le procédé anglais fut appliqué au quartzite de Rhénanie (Findlingsquartzit du Westwald), en donnant des briques presque aussi bonnes que les anciennes briques Dinas. Aussi, lorsqu'en 1863 Martin appliqua son procédé en France, il utilisa des briques allemandes.

Malgré la richesse du gisement de Rhénanie, les Allemands, prévoyant son épuisement et soucieux de garder le monopole

européen, se préoccupèrent dès 1903 de la prospection de nouveaux gisements.

Ils en trouvèrent plusieurs, constitués de quartzites très purs, mais les nouvelles briques fabriquées furent de qualité nettement inférieure aux premières : ces briques n'atteignaient pas le maximum de gonflement dès la première cuisson, et mises en service, continuaient toujours à augmenter de volume, provoquant une désagrégation par dislocation et, finalement, l'effondrement de la voûte.

QUESTION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE

On attribua les insuccès que donnèrent certains quartzites à la teneur moins élevée en silice. Bientôt on reconnut cependant que fréquemment des roches très pures (98 % SiO_2), fournissaient des résultats moins bons que le minerai de Rhénanie à 96 %.

L'analyse chimique n'ayant pu éclaircir ces différences de qualité d'un quartzite, on se rejeta sur l'analyse pétrographique.

Ce côté de la question fut particulièrement étudié par WERNICKE *Specialingenieur für feuerfeste Stoffe*. En 1910 il fit paraître un traité sur la fabrication des briques de silice (1), où était spécialement examinée la question de la matière première.

L'auteur constata que le quartzite de Rhénanie, identique comme composition chimique à bien d'autres quartzites, s'en distinguait en point de vue pétrographique par une cristallisation très fine du quartz et surtout par une *distribution très régulière des impuretés*.

Cette publication fit grand bruit dans les

(1) Il s'agit du gonflement *permanent*, ce que les Allemands appellent « volumbeständig sein ».

(1) Wernicke. Die Fabrikation der feuerfesten Steine. Berlin, 1910.

milieux compétents et fut pendant très longtemps (encore en 1916) considérée comme le plus important des travaux sur la question. Cependant quelques auteurs avaient émis des doutes sur la généralité de ses conclusions.

En 1911, un professeur russe, M. GROUM GRJIMAÏLO (1), reprit le même problème et constata que la conclusion de WERNICKE relative au critérium de l'examen pétrographique, était sinon inexacte, du moins sujette à des exceptions nombreuses. Au cours de sa carrière d'ingénieur métallurgiste, cet auteur avait utilisé des quartzites très purs (98-99 % SiO_2), cryptocristallins, à distribution très irrégulière des impuretés et qui, absolument impropres à la fabrication d'après WERNICKE, lui avaient fourni cependant des briques de bonne qualité.

GROUM GRJIMAÏLO en conclut qu'on pouvait faire de bonnes briques avec un quartz quelconque, aux deux seules conditions suivantes :

1° que la teneur en silice soit de 94-95 % au moins,

2° que la durée de la cuisson soit adaptée à la dimension des grains.

Le travail de WERNICKE avait affermi les métallurgistes allemands dans l'opinion qu'ils tenaient véritablement le monopole mondial de la fabrication de briques, à cause de la supériorité naturelle du quartzite rhénan. Aussi la publication russe les mit en éveil.

En 1912, l'Allemand ENDELL (2) fit paraître un article, confirmant les vues de GROUM GRJIMAÏLO. Ce savant avait en particulier constaté que les briques américaines (qui se

sont révélées très bonnes), à quartz à peu près totalement transformé, étaient cependant fabriquées avec un quartzite (de Baraboo) à *gros grains*, très pur, et sans aucun ciment amorphe, ni impuretés.

Ces deux articles de GROUM GRJIMAÏLO et d'ENDELL provoquèrent la même année une réponse de WERNICKE.

Cette discussion fut suivie de très près par les métallurgistes allemands qui avaient compris que l'enjeu en était la détention ou l'abandon du monopole allemand.

La commission des réfractaires allemands chargea le Docteur LANGE (1) de la représenter et d'apporter la lumière sur la question. Ce dernier, en homme prudent, éluda la discussion de GROUM GRJIMAÏLO et conclut que tant que le gisement rhénan ne serait pas épuisé, il serait oiseux de chercher une autre matière première.

La commission des réfractaires n'en continua pas moins son travail, mais sans aboutir à des conclusions précises.

ÉVOLUTION DU PROBLÈME PENDANT LA GUERRE

Situation de l'Allemagne

Durant la guerre l'Allemagne, quoiqu'occupée à d'autres problèmes plus pressants, et toujours en possession de ses gisements rhénans, n'abandonna pas cependant la question des briques et chargea particulièrement de ce problème le Docteur FUSCHS, Directeur de la *Technische Rheinische Dinasanstalt* à Bendorf (2).

(1) En Allemagne toutes les mines de briques silice étaient syndiquées afin d'arriver plus facilement à garder le monopole. (St. u. E., 1912, n° 42.)

(2) Actuellement directeur de la fabrication de briques silice à Bendorf pour le compte de la Société LABESSE.

(1) Groum Grjimaïlo. Rev. Mét., 1911, p. 275.

(2) K. ENDELL. St. u. E., 1913, p. 392.

De nombreux travaux (1) parurent, sans qu'il s'en dégagât une conclusion nette.

Situation de l'Angleterre

La guerre plongea les métallurgistes anglais dans le plus grand désarroi par suite de l'occupation de la Belgique, d'où ils importaient la matière première. Depuis la découverte de la brique silice (1815), en effet, le gisement primitif anglais était épuisé. Quelques autres gisements mis à l'essai, en vue de la fabrication de briques, avaient donné des résultats tout à fait insuffisants et inexplicables d'ailleurs, car leur composition ne différait pas sensiblement de celle du quartzite belge.

Mis en demeure de faire des briques avec des matériaux de la Grande-Bretagne, les Anglais prospectèrent la Grande-Ile pour y trouver un gisement approprié.

L'impossibilité de reconnaître à priori un « bon quartzite », augmenta la perplexité des fabricants de briques. Le seul moyen de contrôle utilisé de la matière première était en effet l'épreuve même des briques au four Martin. Abstraction faite du coût d'un tel essai (2) le procédé était de longue haleine, alors qu'on était très limité par le temps pour se livrer à de telles expériences.

Aussi on adopta les briques américaines malgré leur prix très élevé.

Au cours de ces essais certains résultats

intéressants (1) furent obtenus, sans que le problème de la fabrication fût néanmoins résolu.

Situation de la France

La guerre prit la France au dépourvu autant que l'Angleterre.

La question des réfractaires et celle du ravitaillement en acier étant intimement liées, le ministère de l'Armement s'émut à juste titre de la dépendance complète de l'étranger, dans laquelle se trouvait la France.

Les briques allemandes et anglaises faisant défaut, on fonda une commission, placée sous la dépendance du ministère de la Guerre, et chargé d'étudier le problème de la fabrication de briques silice, en même temps que de la question de la matière première.

Cette commission fit paraître un rapport secret (2) sur le résultat de ses recherches ; ce rapport renferme une étude pétrographique des matières premières et des briques et précise une liste d'essais à imposer à la réception de la matière première et des briques.

Bien avant ce rapport (en 1916), M. H. LE CHATELIER (3) avait publié un article d'ensemble sur l'état actuel de la fabrication de briques de silice. Cette étude résumait la question avec la clarté propre à son auteur, et rassemblait en particulier les résultats des

(1) Citons les principaux : KLEIN. St. u. E., 1918, p. 870 ; TONIND. Zg., 1918, p. 605 ; KRUEGER. St. u. E., 1919, p. 1201 ; ENZENAUER. St. u. E., 1920, p. 1328 ; WERNICKE. St. u. E., 1920, p. 432 ; LUX. St. u. E., 1921, p. 258 ; ARTZINGER. St. u. E., 1921, p. 792 ; KOPPERS-MITTEG. St. u. E., 1920, H. ft 1, p. 1.

(2) Actuellement environ 25.000 fr. pour un four de 25 tonnes.

(1) Citons : EZER GRIFFITHS. Iron Coal Trade Rev., 1916, p. 607 ; GRAHAM. Iron Coal Trade Rev., 1918, p. 639 ; ACTON. Iron Coal Trade Rev., 1920, p. 643 ; NESBITT et BELL. Metal. Chem. Engin., 1917, p. 181.

(2) La fabrication des briques de silice. Rapport du commandant CELLERIER au ministère de l'Armement, 1918.

(3) H. LE CHATELIER. Rev. Mét., 1916, Sept.-Oct., p. 324-30.

travaux les plus importants sur la question, ceux de M. H. LE CHATELIER et de FENNER.

L'attention des industriels fut attirée par par cette publication. Sous la direction de M. H. LE CHATELIER, son élève BOGITCH, s'attela à un certain nombre de question techniques intéressant le problème (en particulier étude de la résistance à l'écrasement à chaud, abaissement du degré réfractaire par la chaux, l'oxyde de fer, etc.).

Les industriels (1) s'occupèrent à leur tour de la question. C'est ainsi que M. PHILIPPON (2) crut pouvoir conclure qu'on pouvait fabriquer de bonnes briques silice à partir de n'importe quelle matière première à condition de broyer assez finement et de cuire convenablement.

Sa conclusion est probablement très correcte, mais elle ne nous semble pas du moins découler naturellement de ses essais.

A l'heure actuelle les briques que l'on trouve sur le marché français ne proviennent, à notre connaissance du moins, que de deux sociétés françaises (3).

Ces briques n'ont pas toujours été comparables aux produits allemands d'avant-guerre, de sorte que, malgré les droits de douane très élevés (4), un certain nombre d'aciéries et de cokeries utilisent encore les briques allemandes.

Situation de l'Amérique

Aux U. S. A. l'industrie des briques silice date de 50 ans au plus. Nous avons déjà eu l'occasion de parler de la matière première qu'on y utilise (quartzite de Baraboo); ses réserves sont inépuisables : des montagnes entières en sont constituées.

Le procédé américain de fabrication a été décrit par REES (1). Il est à remarquer que comparativement aux traitements européens, le broyage est beaucoup plus fin, la cuisson dure plus longtemps (17-20 jours) et la température maxima réalisée est beaucoup plus élevée (1570°). Le procédé est onéreux, mais fournirait de très bons produits (marque « Star », p. ex.).

Le côté scientifique de la question a été aussi beaucoup travaillé. C'est à un Américain M. KENNETH SEAVER (2) qu'on doit les premiers essais de la détermination de la constitution des briques silice (méthode optique).

Cette étude a été reprise par MAC DOWELL (3) en 1918. Signalons en particulier que cet auteur est arrivé à la conclusion que la plupart des briques neuves sont constituées principalement de cristobalite (75 %) et qu'il y a avantage (4) à chercher à obtenir cette variété de silice.

(1) BIED, C. R. (166), 1918, p. 776; RENGAGE, C. R. (166), 1918, p. 779.

(2) PHILIPPON, C. R., 17 décembre 1917, p. 1002-1005.

(3) 1° Labesse (six usines en France dont une à Sézanne (Marne), de briques silice).

2° Montluçon (Société CHATTILLON, Commentry-Neuves-Maisons, qui fabrique ces briques d'après les travaux de M. DUPUY).

(4) 120 francs la tonne.

(1) Rees. Sprechsaal, 1920, p. 232.

(2) O. Kenneth Seaver. Fabrication et essais de briques silice pour fours à coke à sous-produits. Transact. Amer. Soc., vol. 53, 1916, p. 125-139.

(3) M. DOWELL. Une étude sur les réfractaires siliceux. Bull. Amer. Min. Eng., novembre 1916; Rev. Mét. Extraits (T. 15), 1918, p. 437.

(4) Rev. Mét. Extraits (T. 15), 1918, p. 443.

ETUDE DILATOMÉTRIQUE DES BRIQUES SILICE

La qualité de la brique est reliée, nous l'avons vu, à sa constitution : nous avons espéré déterminer celle-ci par des mesures dilatométriques ; mais avant d'exposer le principe de notre méthode, nous devons indiquer quelle est la loi de dilatation des diverses variétés *pures* de silice.

Pour obtenir les courbes de dilatation, nous avons dû aborder en premier lieu le problème de la préparation de ces diverses variétés.

CHAPITRE I

Préparation des variétés de silice

En raison de la difficulté du sujet, nous croyons indispensable de rappeler brièvement l'historique de la question.

HISTORIQUE

Le problème étant très vaste (1), nous ne chercherons ici qu'à donner un bref aperçu, rendant compte des nombreuses difficultés que l'on rencontre dans cette étude.

Les variétés *anhydres* de la silice qu'on peut avoir à la température ordinaire sont au nombre de quatre, dont trois cristallisées et une amorphe.

Ce sont :

- 1° le quartz
- 2° la cristobalite
- 3° la tridymite
- 4° le verre de silice ou silice amorphe.

(1) Pour de plus amples renseignements, nous renvoyons à la bibliographie citée au cours du développement.

TABEAU DES PROPRIÉTÉS DES VARIÉTÉS DE SILICE (1)

VARIÉTÉ	RÉGION DE STABILITÉ	SYSTÈME CRISTALLIN	DENSITÉ A 80°	INDICE	
				α	γ
Quartz	α ? — 575°	Hexagonal Trapézoèdre Tétraèdre	2,050	1,544	1,553
	β 575° — 875°	Hexagonal Trapézoèdre Hémièdre	Instable à la température ordinaire	?	?
Tridymite	α ? — 117°	Orthorhombique	2,266 (2)	1,469	1,473
	β 117° — 163°	Hexagonal	Instables à la température ordinaire	?	?
	γ 163° — 440° (3)	?		?	?
	δ 440° — 1475°	?		?	?
Cristobalite	α ? — 207° (4)	Orthorhombique (?)	2,347 (2)	1,484	1,487
	β 207° — 1680°	Cubique	Instable à la température ordinaire	?	?
Verre de silice	1680° — fusion	Amorphe	2,210	1,457	

(1) D'après FENNER. Journ. Wash. Acad. Sc. 1912. Vol. II, n° 20. — (2) D'après L. LONGCHAMRON. C. R. 1925. T. 180., p. 1885. — (3) D'après nos expériences sur la dilatation, chap. II. — (4) Id., chap. II.

QUARTZ

SÉNARMONT (1) obtint en 1851 du quartz en exposant à une température de 200-300° un tube scellé renfermant de la silice amorphe et de l'acide chlorhydrique dilué.

En 1857, DAUBRÉE (2) prépara une silice biréfringente par décomposition de Si Cl_4 et Si F_4 par la vapeur d'eau à haute température. Par contre, en faisant agir la vapeur d'eau au rouge sur du verre blanc ordinaire, il obtint des cristaux nets de quartz de 2 mm. de longueur.

Stabilité

La limite supérieure de la température de stabilité du quartz a été étudiée par HAUTEFEUILLE et MARGOTTET (3), puis par DAY et SHEPHERD (4) en 1906.

Les deux auteurs français montrèrent qu'au-dessous de 800° le quartz placé dans un bain de tungstate de sodium ou d'un mélange de KCl et de LiCl , commençait à se transformer en tridymite, et qu'inversement, au-dessous de 800°, la tridymite redonnait du quartz.

Les auteurs américains confirmèrent ces observations, mais situèrent la température de transformation un peu plus haut (900°).

Ils reconnurent aussi que certains quartz pulvérisés se transformaient à haute température en une variété à faible densité (2,33) et crurent observer que c'était encore la tridymite. Des échantillons de ce quartz transformé furent envoyés à M. A. LACROIX qui les identifia, au contraire, avec la cristobalite.

(1) SÉNARMONT. Ann. Chim. et Phys., 1851, vol. 32, p. 142.

(2) DAUBRÉE. C. R. T. 45, 1857, p. 732.

(3) HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. T. 93, 1881, p. 686.

(4) DAY et SHEPHERD. Amer. Chem. Soc., 1906, p. 1095.

Ces constatations contradictoires semèrent la confusion dans un grand nombre d'ouvrages postérieurs (1).

A la suite des travaux de DAY et SHEPHERD, ENDELL et RIEKE (2) reprirent en 1912 l'étude de la transformation du quartz « en l'absence de fondants ».

Ils montrèrent que l'on obtenait dans ces conditions de la cristobalite et que cette transformation ne commençait qu'au-dessus de 1.000° C.

TRIDYMITE

Elle a été découverte en 1868 par von RATH (3) dans le trachyte de PACHUCA au Mexique ; ainsi appelée à cause de ses mâcles en forme de fer de lance, accolées fréquemment trois par trois, ce qui lui a fait donner son nom de « trois jumeaux ».

Elle fut reproduite la même année (1868) par ROSE (4) par fusion de silicates (adular et silicates de Ca et Mg) avec du sel de phosphore ou du borax.

La tridymite de ROSE se présentait sous forme de tables hexagonales très minces de densité $d = 2,23$ à $2,31$. Les cristaux obtenus ne permirent pas de déterminations cristallographiques.

En 1859 déjà, le frère de ROSE (5) avait observé que le quartz calciné dans un four à porcelaine, diminuait de densité, sans que son poids changeât, et que la silice amorphe, par contre, ayant une densité de $2,21$, augmentait de poids spécifique jusqu'à $2,31$.

(1) KYROPOULOS. Zeitschr. f. anorgan. Chem., 1917, p. 137.

(2) Zeitschr. f. anorgan. Ch., 1912, T. 79.

(3) Dr. RATH. Monatsber. d. Akad. z. Berlin, 1868, p. 201.

(4) ROSE. Monatsber. d. Akad. z. Berlin 1868, p. 443.

(5) H. ROSE. Poggendorfs Ann. (108), 1859, p. 1.

ROSE en conclut que là encore il se formait de la tridymite (1).

Il remarqua aussi qu'on n'observait aucun changement dans un cristal de quartz entier, alors que ce même cristal pulvérisé se transformait.

Plus tard HAUTEFEUILLE et MARGOTTET (loc. cit.) (2) préparèrent la tridymite à partir de la silice amorphe et du quartz en utilisant un bain d'un mélange de chlorures de lithium et de potassium, ou encore de tungstate de lithium.

En 1890 MALLARD (3) trouva de la tridymite dans une brique, ayant fait un an et demi de service dans l'aciérie d'Asailly. Un peu plus tard il découvrit un certain nombre de roches naturelles renfermant de la tridymite et de la cristobalite. Il en donna les caractères optiques et cristallographiques, en fixant en particulier à $130 - 5^{\circ}$ le point de transformation reversible de la tridymite α en tridymite β .

Il donna en particulier pour la densité de la tridymite α $d = 2,28$.

La tridymite naturelle fut ensuite étudiée par CHRUSTCHOFF (4), LACROIX (5), GAUBERT (6) qui confirmèrent en gros les conclusions de MALLARD.

Quelques années plus tard (1890) M. H. LE CHATELIER (7) fit paraître ses travaux sur les variétés de silice, donna en parti-

culier leurs courbes de dilatation et indiqua que les briques usagées d'aciérie sont principalement constituées de tridymite.

Ce travail montra l'importance pratique des variétés de la silice et attira l'attention de nombreux chercheurs s'intéressant à la métallurgie et à la céramique.

CRISTOBALITE

Comme la tridymite, elle a été découverte dans la nature par von RATH.

MALLARD et LACROIX l'ont étudiée très en détail et le dernier savant l'a trouvée dans un grand nombre de laves de volcans. Ces auteurs ont donné ses caractères cristallographiques, MALLARD a découvert la transformation reversible à 230° . Il a fixé sa densité à 2,34.

En 1889, M. H. LE CHATELIER (loc. cit.) (1) montra que le silex et la calcédoine calcinés dans un four à porcelaine (1.500°) donnaient de la cristobalite.

Le même auteur a signalé sa formation à partir du quartz et du verre de silice par un chauffage prolongé au-dessus de 1.000° .

En 1912 ENDELL (loc. cit.) (2) confirma que la dévitrification du verre de silice donnait de la cristobalite, qu'il caractérisa par sa dilatation anormale à 220° et la disparition de la biréfringence vers la même température.

Il signala aussi que la zone la plus chauffée de briques silice de fours Martin était constituée non de tridymite, mais de cristobalite et, enfin, il démontra son identité avec la cristobalite de San Cristobal.

(1) On sait maintenant « qu'en absence de fondant » c'est la cristobalite qui se forme et non la tridymite.

(2) C. R. 93, 1881, p. 686.

(3) MALLARD. Bull. Soc. Min. (13), 1890, p. 172.

(4) K. DE CHRUSTCHOFF. Tscherm. Min. Petr. Mittg (7), 1886, p. 295.

(5) A. LACROIX. Bull. Soc. Min. (28), 1905, p. 56.

(6) P. GAUBERT. Bull. Soc. Min. (27), 1904, p. 42.

(7) H. LE CHATELIER. C. R. T. 111, 1890, p. 124.

(1) H. LE CHATELIER. C. R., 1890, T. III., p. 124.

(2) K. ENDELL. St. u. E., 1913, p. 392; Zeitschr. f. anorgan. Ch. (79), 1912, p. 239.

DERNIERS TRAVAUX SUR LES VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES DE LA SILICE

Vers la fin de l'année 1912 parut en Amérique le travail magistral de FENNER (1) sur les transformations polymorphiques de la silice.

Cette publication scientifique extrêmement importante éclaircit définitivement la question.

Elle leva l'indétermination la plus complète qui régnait sur les domaines de stabilité de chacune des variétés, en montrant en particulier que la forme de silice stable à haute température (de 1.475° jusqu'au point de fusion) était la cristobalite.

FENNER rendit certaine l'identité qu'on présumait entre la tridymite, la cristobalite naturelles de San Cristobal et les échantillons artificiels obtenus dans du tungstate de soude.

Il découvrit l'existence d'une variété γ de la tridymite (qu'il appela tridymite β_2), ayant son point de transformation à 163°.

Son travail renferme en somme toutes les connaissances qu'on possédait à cette date sur les variétés allotropiques de la silice.

En particulier ses conclusions relatives à la stabilité de la cristobalite à haute température ($T > 1.475^\circ$) ont été confirmées ultérieurement par M. BOGITCH (2), puis par BRAESCO (3) et enfin par M. Louis LONGCHAMBON (4). D'après ce dernier auteur le fait qu'on trouve de la tridymite dans les briques usagées prouve seulement qu'elles n'ont pas été portées à une température

aussi élevée qu'on le croit à cause de leur mauvaise conductibilité. Nous montrerons plus loin dans l'analyse de briques usagées, que la zone la plus chaude en contact direct avec les flammes est au contraire cristobalitique.

PRÉPARATION PRATIQUE DES VARIÉTÉS DE SILICE

OBTENTION DE LA TRIDYMITE

La préparation de la tridymite peut se faire par le procédé de FENNER. Dans son mémoire l'auteur n'avait pas précisé les proportions du fondant et de la silice. C'est en reprenant ses expériences que M. Louis LONGCHAMBON a fixé, comme il suit, les conditions expérimentales.

On part de silice amorphe fine; on la mélange à 5 à 6 fois son poids de tungstate neutre de sodium fondu et on chauffe dans un creuset de platine à 1.000°.

On remue de temps à autre. La transformation est presque totale au bout de 15 minutes. Après refroidissement on épuise la masse de l'eau chaude jusqu'à cessation de la réaction du tungstène (1).

Le tridymite ainsi obtenue est en général assez pure (98 o/o de tridymite), mais souvent elle renferme quelques pour cent de silice amorphe non transformée, englobée dans la tridymite produite.

Pour la purifier on la broie et on tamise (tamis 80), puis on recommence la fusion au tungstate ou bien, plus commodément, on élimine le restant de la silice amorphe par l'acide fluorhydrique, beaucoup plus facilement attaquable que la tridymite. L'acide ordinaire (40 o/o HF) ne dissout la

(1) CL. N. FENNER. Journ. Wash. Acad. Sc., vol. II, n° 20, 1912.

(2) H. LE CHATELIER et BOGITCH. C. R., 1916. T. 165.

(3) P. BRAESCO. Ann. Phys. T. 14, 1920, p. 1.

(4) L. LONGCHAMBON. C. R. T. 180, p. 1885, 1925.

(1) Plus de coloration bleue à $TiCl_3$.

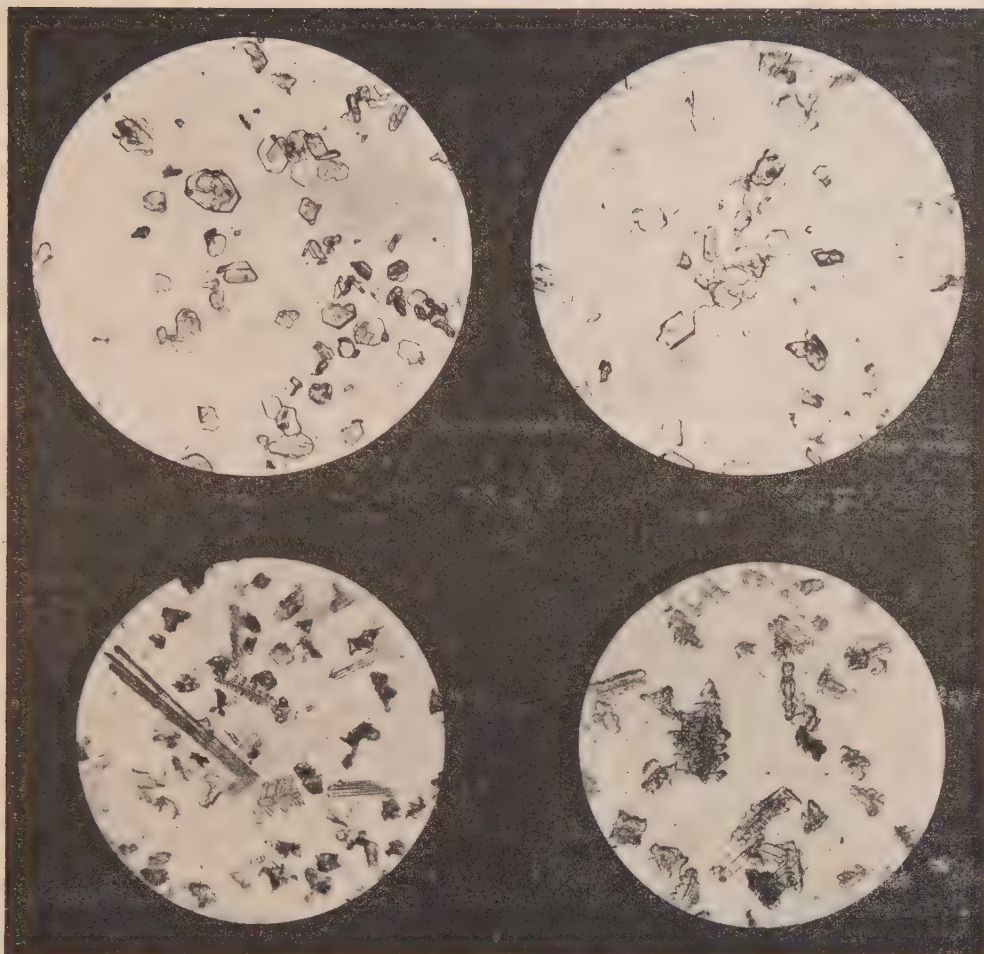


Fig. 1. — Tridymite et cristobalite artificielles (silice amorphe dans un bain de tungstate)

Les deux photographies du haut représentent la tridymite dans la zone de stabilité ; celles d'en bas la cristobalite.

La photographie en bas à gauche représente de la cristobalite obtenue « en dehors » de sa zone de stabilité ($T < 1475^{\circ}$), elle est dendritique, à forme caractéristique d'arête de poisson ; celle de droite, en bas, représente de la cristobalite préparée dans son domaine de stabilité, on reconnaît le chapelet d'octaèdres.

(L. Longchambon, C. R., 1925, T. 180., p. 1885).

tridymite qu'à chaud (1), alors que la partie amorphe disparaît instantanément.

La pureté du produit est contrôlée par ses constantes physiques (densité, indice, dilatation).

On peut se rapprochant des conditions industrielles, préparer commodément de la tridymite, grâce à l'emploi de catalyseurs appropriés.

OBTENTION DE LA CRISTOBALITE

1^{er} procédé à partir de la silice amorphe. — La silice amorphe, provenant p. ex. de la désagrégation d'un silicate par voie sèche ou humide, est calcinée entre 1.300° et 1.400° pendant 2-3 h. Pour obtenir une transformation intégrale, on fait subir à la préparation un second chauffage après avoir tamisé le produit (tamis 80).

On peut d'ailleurs l'éviter par un traitement à l'acide fluorhydrique, comme pour purifier la tridymite.

En partant de silice très fine est en la portant *très brusquement* à 1.400° (four de carborundum p. ex.), on obtient un produit cristallisé à l'œil, très brillant.

2^e procédé à partir du silex. — Le silex pur (Si O₂ = 99,6) est pulvérisé et chauffé au four à porcelaine ou de verrerie à 1.300-1.400°. Au bout d'une semaine la transformation est totale. On vérifie au microscope polarisant la disparition du quartz.

Avec des catalyseurs appropriés, on peut abaisser très nettement la température de transformation (p.ex. 800°) et la durée de chauffe (p. ex. 2 h.) et obtenir la cristobalite commodément à partir de matières premières quelconques.

(1) Les angles des cristaux de tridymite restent *nets* même après deux *rapides* lavages à froid.

CHAPITRE II

Courbes de dilatation respectives des diverses variétés.

Nous signalons d'abord les travaux antérieurs, puis les rectifications que nous avons été conduits à y apporter.

TRAVAUX ANTÉRIEURS

QUARTZ

La dilatation du quartz a été déterminée (1) sur un cristal de roche taillé suivant ses deux directions principales, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire à l'axe optique.

De ces deux dilatations différentes, on déduit la dilatation *moyenne* du quartz, celle qui est représentée sur la courbe de M. H. LE CHATELIER (fig. 3).

Le quartzite constitue aussi un minéral de quartz, formé d'une multitude de cristaux, orientés de façon quelconque, et souvent très pur. M. H. LE CHATELIER a déterminé aussi la dilatation d'une baguette taillée dans cette roche, et la valeur trouvée est précisément égale à la dilatation *moyenne* calculée du quartz.

Les résultats trouvés par M. LE CHATELIER sont d'accord avec ceux de FIZEAU et ont été confirmés par d'autres auteurs (2).

TRIDYMITE

L'échantillon dont s'est servi M. LE CHATELIER était une brique qui avait séjourné un an et demi dans un four Martin. Cette bri-

(1) H. LE CHATELIER (loc. cit.). C. R. T. 111, 1890, p. 124.

(2) FIZEAU, C. R. T. 62, 1868, p. 1133.

BENOIT, Trav. du Bureau Intern. des Poids et Mes., 1888.

SCHEEL, Ann. d. Phys. (t. 9), 1902, p. 837.

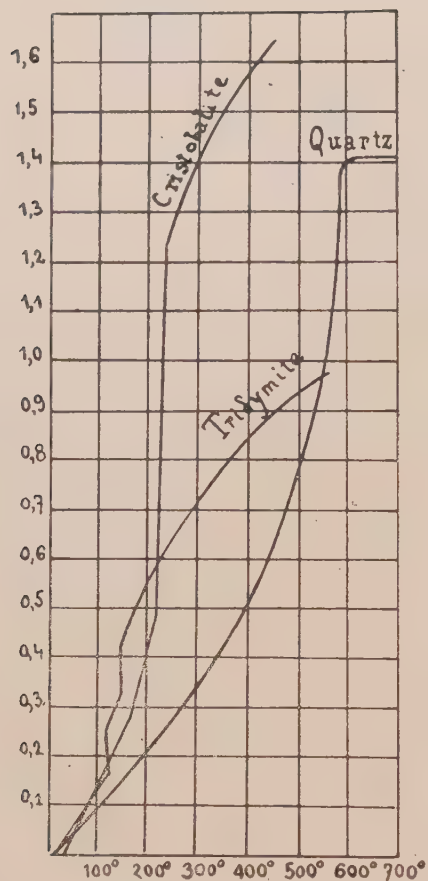


Fig. 2 (d'après P. Braesco)

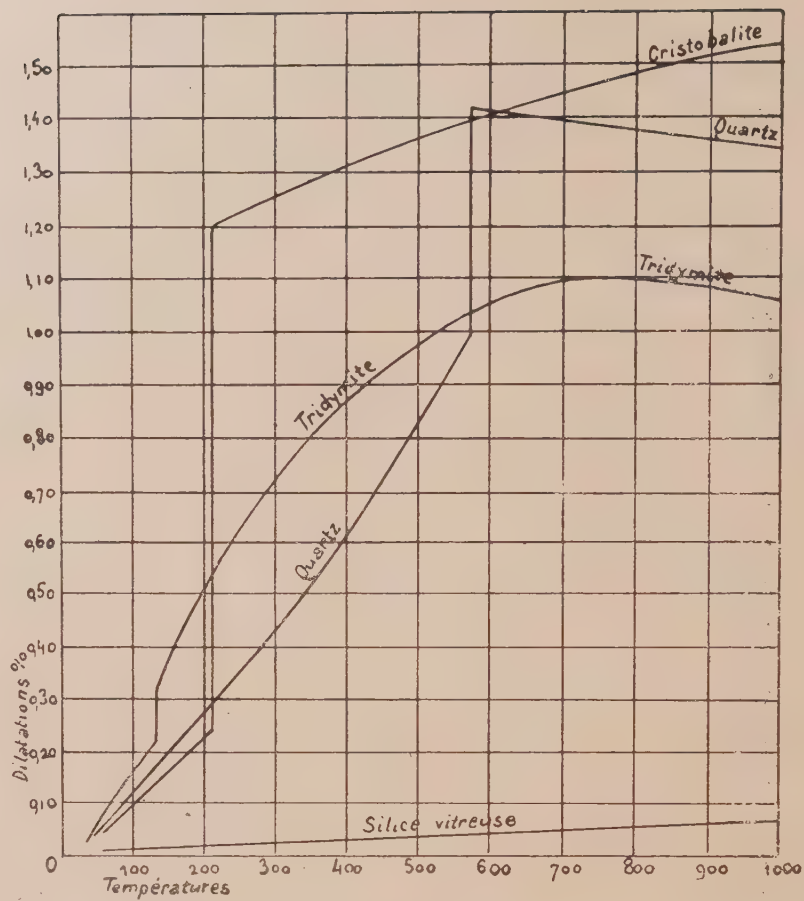


Fig. 3 (d'après H. Le Chatelier)

Dilatation des variétés de silice (mesures antérieures)

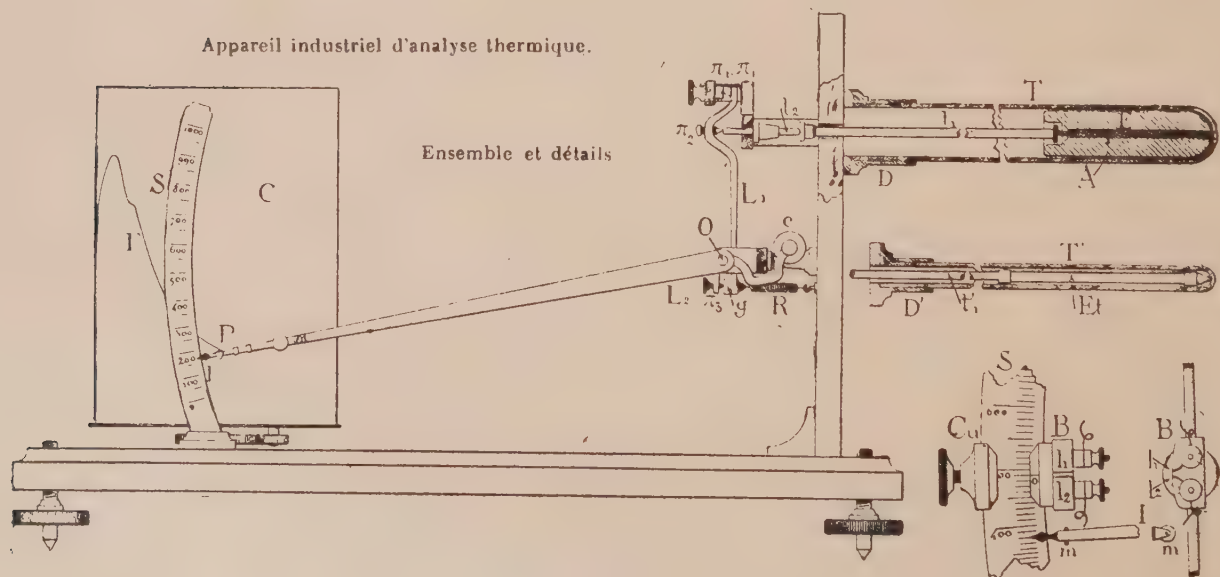


Fig. 4

que renfermait 94 o/o de silice (1), dont 84 o/o sous forme de tridymite. Cette brique ne refermait donc que :

$100.0,94.0,84 = 79$ o/o de tridymite pure.

Plus tard (en 1920) P. BRAESCO (loc. cit.) (2), reprit la mesure de la dilatation de la même brique dans le but de mettre en évidence la double transformation signalée par FENNER (117° et 163°). Sa courbe est donnée par la figure 2.

CRISTOBALITE

La première mesure de dilatation a été faite par M. LE CHATELIER (1) en 1889 sur des baguettes de calcédoine calcinées au four à porcelaine dure de la Manufacture de Sèvres (1.500°).

En 1920 BRAESCO (2) a repris la même mesure en utilisant le dilatomètre de CHEVENARD : les échantillons étaient préparés par calcination de silice amorphe, *en l'absence de fondant*, entre 1200° et 1600°.

NOS MESURES

Nous avons repris l'étude de la dilatation des diverses variétés de silice sur des échantillons *aussi purs que possible* et préparés par divers procédés.

APPAREIL UTILISÉ.

L'appareil que nous avons employé est l'*analyseur thermique* de M. P. CHEVENARD (3),

(1) H. LE CHATELIER (loc. cit.). C. R. T. 111, 1890, p. 124. La brique renfermait 94 % de silice totale. Le résidu d'attaque à HF fut considéré comme étant combiné aux bases, d'où cette proportion de 85 % de tridymite.

(2) P. BRAESCO. Ann. Phys. T. 14, 1920, p. 3.

(3) P. CHEVENARD. Rev. Mét. Mémoires, 1920.

à la fois plus simple et plus robuste que le dilatomètre précédemment utilisé par BRAESCO.

La fig. 4 rend facilement compte de son fonctionnement.

La dilatation de la baguette de silice à étudier est amplifiée (110 fois environ) et enregistrée directement en fonction du temps.

La courbe thermométrique est donnée par la dilatation d'un échantillon témoin en métal spécial (NÉOPYROS), se trouvant à la même température que la baguette.

Pour bien réaliser cette dernière condition, nous avons été conduits à modifier légèrement la forme de l'échantillon thermométrique ; celui-ci au lieu d'être placé à l'intérieur de l'échantillon à essayer, comme dans le dispositif des aciers, entoure la baguette de silice à la façon d'un moufle qui régularise la température (fig. 10).

Des mesures à blanc nous ont montré que, par un chauffage même assez rapide (600° en 1 h. 1/2), on retrouvait le point de transformation du quartz à 5° près (erreur expérimentale).

TECHNIQUE

PRÉPARATION D'ÉCHANTILLONS DE DILATATION

Expériences sur des poudres

Comme nous n'avions pas à notre disposition des échantillons de cristobalite et de tridymite *compacts, en bloc*, et que, d'autre part, les difficultés techniques de taille de baguettes de roches ou de briques sont considérables, nous avons cherché s'il ne serait pas possible d'appliquer la méthode à des poudres, très faciles à obtenir.

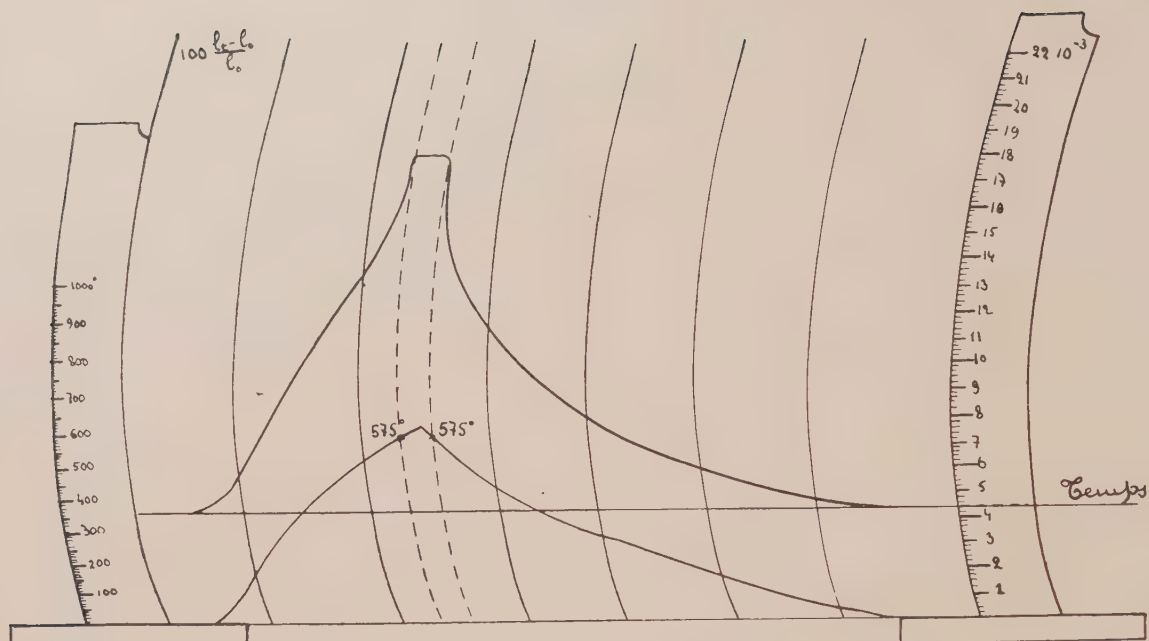


Fig. 5. — Dilatation du quartz

Courbe « expérimentale » : dilatation-« temps ». On remarquera la réversibilité de la transformation.

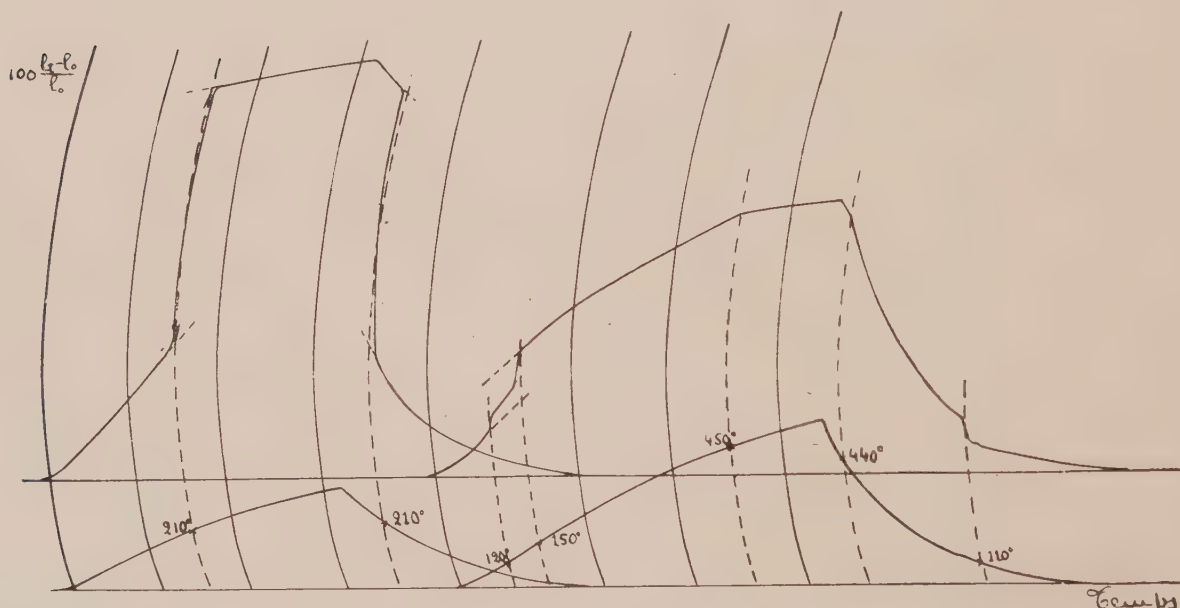


Fig. 6. — Dilatation de la cristobalite et de la tridymite.

Courbes « expérimentales » : dilatation-« temps ».

(On remarquera la réversibilité de la transformation de la cristobalite. Le point 150° de la tridymite, par contre, n'est pas réversible).

On pourrait craindre :

1° que les pores n'aient une influence (1) sur la dilatation.

2° que la solidité de la baguette fût *insuffisante* et que celle-ci ne résistât pas à la pression de la tige mince de silice (3,5 mm. de diamètre) de l'appareil.

Ces objections ont été levées.

1° *Influence de la porosité sur la dilatation.*

— Les échantillons préparés par le procédé décrit avaient une porosité variant entre 10-60 o/o (2).

On pouvait craindre que pendant la mesure (chauffage au dilatomètre), les grains ne vinssent combler les vides intérieurs.

Le tableau de la page 29 nous montre que la porosité n'a pas changé de dilatation. En particulier en comprimant la poudre de cristobalite à la presse hydraulique ($800 \frac{\text{kg.}}{\text{cm}^2}$) on arrive à réduire le porosité à 5 o/o et un tel échantillon fournit la même courbe de dilatation qu'une baguette à 60 o/o de porosité.

C'est ainsi que la poudre de quartz, agglomérée à 5 o/o de silicate, donne la même dilatation qu'une baguette taillée de quartzite, au pour cent près de liant introduit.

2° *Solidité de l'échantillon de silice.* — Nous avons pu réaliser une solidité suffisante en incorporant à la poudre un liant (3-4 o/o de silicate de potassium, correspondant à la formule approximative $2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ à 1 o/o)

et une proportion d'eau (10-15 o/o) variant avec la finesse des grains.

Cette pâte était ensuite moulée dans un

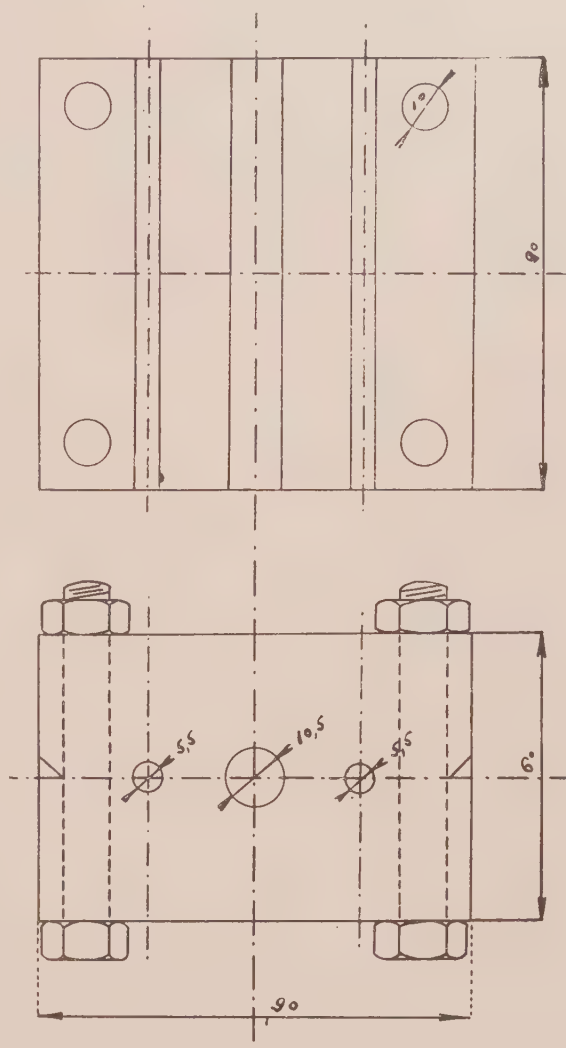


Fig. 7

Moule à main pour la préparation d'échantillons de dilatation

moule à main (fig. 7). On séchait alors les baguettes obtenues à l'étuve jusqu'à 200°.

Nous ne pouvons malheureusement pas *chiffrer* la solidité des échantillons en valeur de « résistance à l'écrasement » p. ex., car nous n'avons fait aucune mesure à ce sujet. Nous admettions qu'elle était suffisante quand nous

(1) Raison invoquée par M. DOWELL (loc. cit.). Rev. Mét., Extraits, 1918

(2) On obtient la porosité en mesurant la densité absolue réelle δ_r et la densité apparente δ_a ; on a :

$$P \% = 100 \frac{\delta_r - \delta_a}{\delta_r}$$

observations au dilatomètre un retour AU ZÉRO PARFAIT du stylet enregistrant la dilatation.

Invariance de l'échantillon dans les limites de température servant à la mesure. — L'échantillon de silice doit évidemment ne subir aucune transformation pendant toute la durée de la mesure. En limitant la température d'expérience à 800° et pour une durée des essais de 2 heures au plus, *il n'y a à craindre aucune transformation du quartz et à fortiori des autres variétés.*

NOS MESURES

Nos résultats sont donnés par le tableau 2 de la page 29 et les graphiques de la fig. 8.

Nous insistons sur les quelques points suivants :

COURBE DU QUARTZ

La courbe de dilatation est sensiblement celle de M. LE CHATELIER, sauf en ce qui concerne la grandeur de l'anomalie instantanée à 575°. Elle serait de 0,42 d'après H. LE CHATELIER, alors que nous avons trouvé 0,27 sur une baguette de quartzite taillée ($\text{SiO}_2 = 98,8$) et 0,24 sur de la poudre de quartz pur agglomérée à 5 0/0 de silicate (1).

La dilatation totale maxima jusqu'à 575° (1,42 0/0) concorde au contraire parfaitement.

COURBE DE LA TRIDYMITE

1° La courbe nous donne bien, d'accord avec BRAESCO la double anomalie (117° et 163° d'après FENNER, 115° et 145° environ dans nos mesures),

2° mais entre 440° et 450° elle nous donne une nouvelle anomalie, d'ailleurs parfaitement

reversible au refroidissement, comme le montre la fig.

Cette brisure est très nette *quelque soit le liant employé* et ne peut être par conséquent rapportée à une singularité de dilatation de ce liant (1). En particulier nous avons pris le kaolin, la chaux, l'huile de lin.

Une brique silice tridymitique taillée, dont la courbe de dilatation est donnée par la fig. 18 et le tableau 2 de la page 29, nous a donné le même phénomène.

Il s'agit donc bien non d'un accident d'expérience, mais d'une anomalie réelle. Il y a tout lieu de croire qu'on est en présence d'une transformation de la tridymite γ (stable au dessus de 163°, appelée β_2 par FENNER), en une autre variété non décrite, que nous appellerons δ .

3° Au dessus de cette température de 440° la dilatation est *excessivement faible, mais nullement négative, comme dans la courbe de M. LE CHATELIER.*

Nous verrons plus loin, à propos du dosage dilatométrique du quartz, que nous utilisons cette quasi invariance de dilatation de tridymite, au delà de 440°.

COURBE DE LA CRISTOBALITE

Nos échantillons se sont montrés nettement plus dilatables que ceux de BRAESCO et de M. LE CHATELIER, sans doute parce que nous avons utilisé une cristobalite plus pure. La dilatation totale entre 20° et 210° est de 1,55 au lieu de 1,2 d'après M. LE CHATELIER. De même l'anomalie de dilatation à 210° est d'après nos mesures de 1,05 au lieu de 1,00.

(1) Ces chiffres ont relatifs à la baguette telle quelle, sans correction du liant.

(1) BRAESCO signale précisément que le silicate de soude, avant de se ramollir vers 440°, présente une anomalie de dilatation.

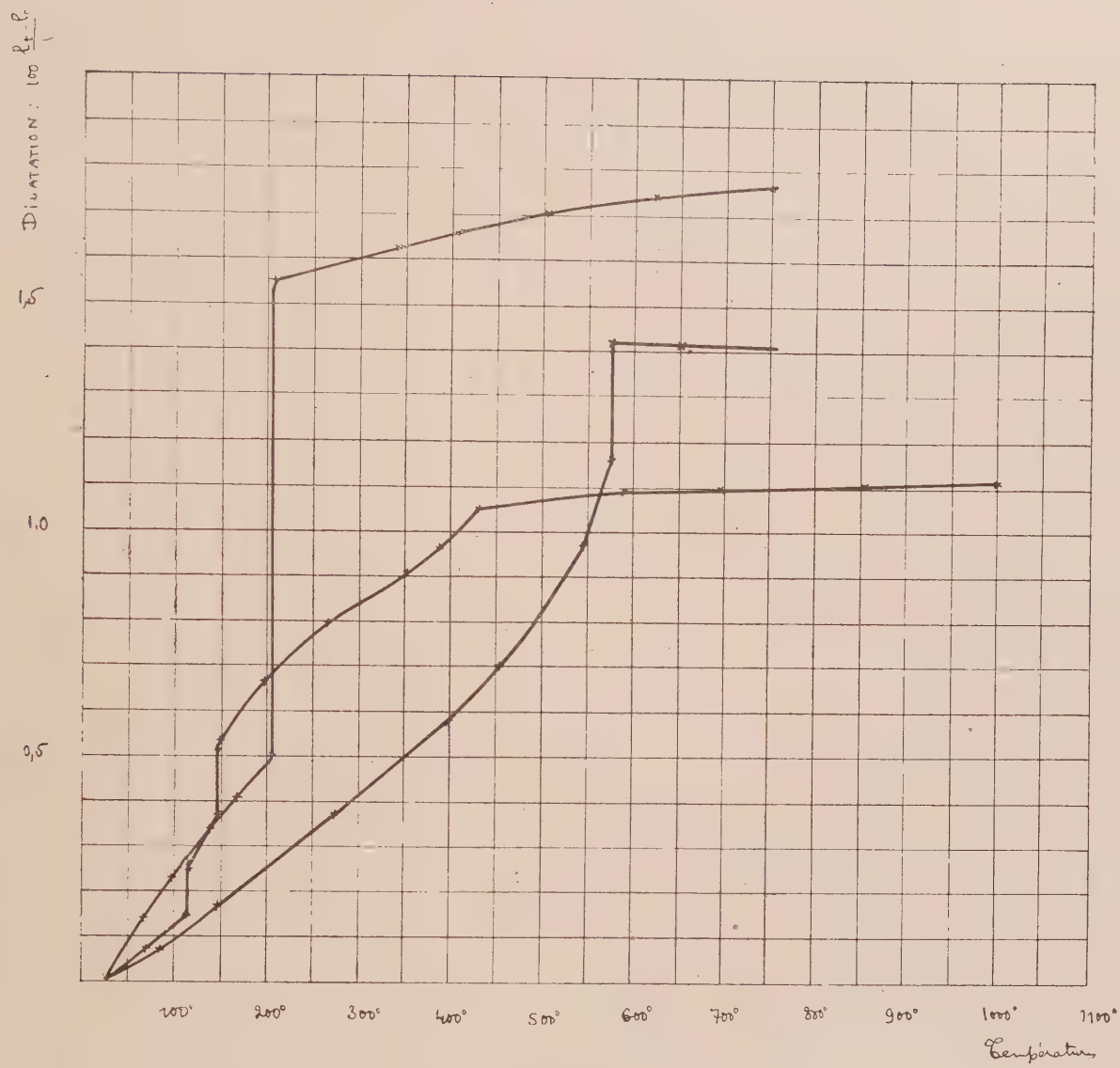


Fig. 8

Dilatation des variétés de silice (Nos mesures)

DILATATION DE LA SILICE AMORPHE

Nature de la silice amorphe. — Depuis longtemps on s'est demandé quelle était la nature de la silice amorphe, provenant p. ex. de la désagrégation par voie humide ou voie sèche d'une silicate.

C'est une silice très divisée, hygroscopique à tel point qu'abandonnée à l'air, même après calcination à 500°, elle finit par absorber 20-25 0/0 d'eau (1).

On s'est demandé si cette silice n'était pas cristallisée. En effet, le gel même de silice polit le verre et M. LE CHATELIER (1) a émis l'hypothèse qu'il était constitué par des grains de silice *en suspension* dans de l'eau.

Cependant en 1917 KYROPOULOS (loc. cit.) (2) a montré qu'aux rayons X la silice amorphe gélifiée était bien amorphe.

La densité que nous avons reprise dans l'éther de pétrole (3) nous a donné un chiffre assez constant : 2,20-2,21 (celle du verre de silice étant 2,21).

Son indice est inférieur à 1,46 et supérieur à 1,45 ; on peut l'estimer à 1,457.

Tous ces faits plaident en faveur de l'hypothèse que la silice amorphe et le verre de silice sont identiques, au degré de division physique près.

Dilatation de la silice amorphe. — Le coefficient de dilatation moyen du verre de silice serait d'après H. LE CHATELIER (4) :

$$\alpha = 0,50. 10^{-6}$$

(1) Cela n'a jamais lieu avec le quartz, la trydimite ou la cristobalite. Même passées au tamis 300, ces variétés absorbent à l'air à peine 0,3 % d'eau.

(2) Voir « Mesure des densités », chap. II.

(3) KYROPOULOS. Zeitschr. f. Anorgan. Chem., 1917, p. 192.

(4) H. LE CHATELIER. La silice et les silicates. Paris, Dunod, 1914.

Plus tard HOLBORN et HENNIG (1) ont donné :

$$\alpha = 0,54. 10^{-6}$$

En 1920 BRAESCO a trouvé pour le verre de silice et pour les diverses variétés de de silice précipitées et calcinées à $t < 1000^{\circ}$:

$$\alpha = 0,54. 10^{-6}$$

Notre dispositif ne nous a pas permis de mesurer la dilatation de la silice fondue et précipitée. La sensibilité de l'appareil est en effet de l'ordre de grandeur de la très faible dilatation de cette forme amorphe ; celle que nous avons observée est d'ailleurs la même pour le verre de silice et pour le silice précipitée.

Précision de l'évaluation des anomalies par la méthode dilatométrique. — Nous montrerons plus loin l'importance de la mesure des anomalies de dilatation dans le dosage des diverses variétés de silice dans un mélange. Nous indiquerons ici, à propos de chaque variété, la façon dont nous comptons l'anomalie et la précision avec laquelle on peut la mesurer dans les divers cas.

L'anomalie est comptée sur l'échelle des ordonnées $\left(100 \frac{l_t - l_0}{l_0}\right)$, en extrapolant graphiquement la loi de dilatation (dilatation — temps) au voisinage des brisures de la courbe.

L'erreur principale sur la mesure de cette anomalie n'est pas l'erreur de lecture elle-même (2), mais celle qui résulte de l'extra-

(1) HOLBORN et HENNIG. Ann. d. Phys. (t. 103), 1903, p. 446.

(2) La figure 5 représente à côté des courbes expérimentales les deux réglottes servant aux relevés de la température (T) et de la dilatation, $100 \frac{l_t - l_0}{l_0}$ (D).

TABLEAU II. — DILATATION DES VARIÉTÉS ALLOTHROPIQUES DE LA SILICE

CRISTOBALITE				TRIDYMITE				QUARTZ				
TEMPÉ- RATURES	Dilatations % de la longueur initiale			TEMPÉ- RATURES	Dilatations % de la longueur initiale			TEMPÉ- RATURES	Dilatations % de la longueur initiale			
	Nos mesures		Braesco (1)		Nos mesures		Braesco (2)		Nos mesures		Le Châtelier	Braesco (3)
	Silice amorphe 2 o/o Catalys ¹ 1600°	Silice 3 o/o Catalys ¹ 1300°	Silice amorphe 1600°		Tridymite artif. Silice amorphe + tungstate	Briques de verrière 97 o/o 3 ans de service	Brique tridym- de Le Châtelier de 1890		Baguette quartzite taillé SiO ₂ = 98 o/o	Quartz pur 5 o/o silicate tamis < 250		
50°	0,08	0,07	—	0,04	0,04	—	0,07	83°	0,08	—		
100	0,23	0,22	—	0,12	0,14	—	0,13	140	-0,19	0,15		
160	0,39	0,37	0,25	0,15—0,25	0,16—0,27	—	0,33	275	1,40	0,33		
206	0,50—1,55	0,48—1,52	—	0,32	0,33	0,32	0,50	405	0,59	0,54		
220	1,55	1,53	0,56	0,30—0,47	0,37—0,47	—	0,60	450	0,70	0,63		
240	1,56	1,55	1,32	0,70	0,69	0,61	0,92	545	0,97	0,96		
300	1,60	1,57	1,45	0,77	0,79	0,69	1,05	500	—	1,02		
400	1,65	1,62	1,62	0,82	0,83	0,75	1,15—1,42	570	1,17—1,41	—		
500	1,70	1,68	—	0,89	0,90	0,78	1,42	580	1,41	1,28		
600	1,74	1,70	—	1,05	1,05	0,80	—	700	—	1,31		
700	1,76	1,72	—	1,09	1,07	—	—					
				1,11	—	—						
				1,115	—	—						

(1) Etude des points de transformation. Ann. phys. 1920. T. 19, p. 28. — (2) Id, p. 39. — (3) Ibid., p. 27.

(1) Etude des points de transformation. Ann. phys. 1920. T. 19, p. 28. — (2) Id. p. 39. — (3) Ibid., p. 27.

Variété	Température à laquelle on compte l'anomalie	Valeur de l'anomalie
Quartz	575° instantanée	0,27 ± 0,03
Tridymite	440 — 575°	0,77 ± 0,01
Cristobalite	115 — 150°	0,26 ± 0,02
	207°	1,05 ± 0,01

polation des courbes de dilatation de chaque côté de l'anomalie ; or l'erreur d'extrapolation dépend de l'allure de la courbe (variable avec la vitesse de chauffage) (1), et elle est, par conséquent un cas d'espèce.

QUARTZ

Au-dessus de 575° la loi de dilatation du quartz est sensiblement une droite. La brisure à 575° est donc connue avec beaucoup de précision (+ 5°).

La brisure inférieure est au contraire beaucoup moins bien déterminée; d'après la courbe rectifiée du quartz (dilatation — température) de la figure 8, on voit qu'une variation de 15° dans l'évaluation de la température, correspond à une variation de la dilatation de 1.10^{-2} . L'erreur sur la température étant de 5° , l'erreur résultante sur la dilatation est de $0,33.10^{-2}$.

L'anomalie du quartz que nous avons fixée à 0,27 est donc connue à 0,02 près seulement.

Nous verrons plus loin, à propos du dosage du quartz en présence de cristobalite et de tridymite, que nous dosons cet élément par une autre méthode (mesure de dilatation totale entre 440° et 575° , dilatation qui est connue à 1 % en valeur relative en se plaçant dans les conditions les plus favorables de la mesure).

CRISTOBALITE

Les deux brisures correspondent au com-

Une division (10°) de la règle T correspond à 1 m/m; celle de la règle D ($0,1.10^{-3}$) à 0 m/m 8.

On peut donc estimer que l'erreur de lecture de la température est de 5° et celle de la dilatation de $0,1.10^{-3}$.

(1) Pour avoir le maximum de précision, on utilisera une vitesse de chauffage très faible au voisinage des anomalies.

mencement et à la fin de la transformation sont ici très nettes. D'ailleurs elles correspondent à l'intersection de courbes se rapprochant de droites. L'erreur d'extrapolation graphique des courbes est pratiquement négligeable et la seule cause d'erreur provient de la lecture de la température (5°).

Au voisinage des deux brisures un écart de 5° correspond à une variation de dilatation de $0,1.10^{-3}$ au plus. L'anomalie étant de $1,05.10^{-2}$, on peut donc l'estimer connue à 0,01 près.

TRIDYMITE

Nous avons vu que la courbe de dilatation de la tridymite présentait deux changements de courbures au voisinage de 115° et de 145° . Nous mesurons la tridymite en comptant l'anomalie totale entre ces deux changements de la courbe de dilatation. Comme elle s'écarte nettement de la loi linéaire au voisinage de 115° et de 145° , l'extrapolation graphique présente ici une plus grande incertitude que dans le cas de la cristobalite. Il en résulte que l'anomalie elle-même est déterminée avec beaucoup moins de précision (fig. 9).

Pour diminuer l'erreur il y a intérêt à utiliser le chauffage le plus lent possible (160° en 1 h. $1/4$ p. ex.), car la courbe expérimentale de dilatation (coordonnées : température — temps) s'étalant davantage, se rapproche d'une droite au voisinage des anomalies. Le graphique de la figure 9 en fait foi.

C'est dans ces conditions qu'on mesurera la tridymite; on peut alors espérer une erreur absolue de 0,10 dans la connaissance de l'anomalie (soit une erreur relative de 4 % environ).

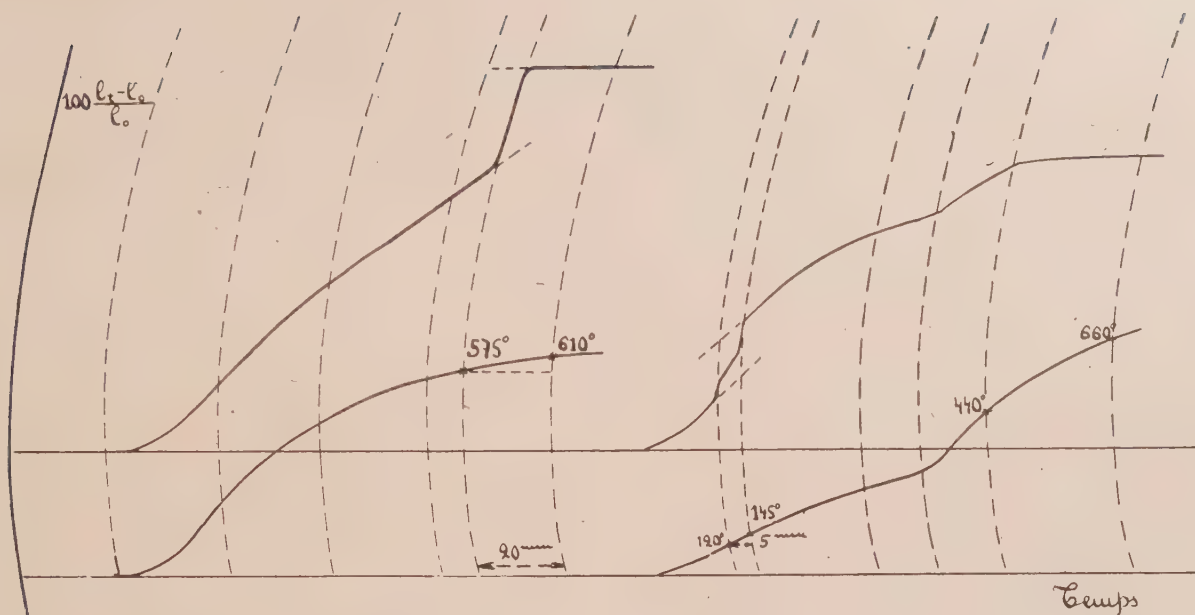


Fig. 9. — Courbes expérimentales de dilatation du quartz et de la tridymite. (Chauffage « lent » au voisinage des anomalies.

CHAPITRE III

Etude de quelques points particuliers relatifs à la dilatation des variétés de silice

ETUDE DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSFORMATION CRISTOBALITE α $\rightleftharpoons$ CRISTOBALITE β

RAPPEL DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

FENNER (1) (loc. cit.) à indiqué à ce sujet que :

1° Sur une même échantillon de cristobalite, la transformation à l'échauffement ne se produisait pas toujours à la même température. Il y aurait un écart allant jusqu'à 40°.

En recommençant plusieurs fois l'expérience sur le même échantillon, on obtiendrait des températures toujours les mêmes,

mais différentes au chauffage et au refroidissement.

2° En portant l'échantillon de cristobalite à une température supérieure à celle de sa préparation (1) et en reprenant l'expérience du point de transformation, on constaterait que les deux températures (chauffage et refroidissement) sont différentes de celles du cas précédent.

Ces faits ont conduit l'auteur à admettre l'existence de deux formes de cristobalite α_1 et α_2 susceptibles de donner des cristaux mixtes.

Nous avons pensé élucider cette question en appliquant la méthode dilatométrique.

MESURES DILATOMÉTRIQUES

Échantillons de cristobalite. — Nous avons

(1) FENNER obtenait sa cristobalite en chauffant dans un bain de tungstate de sodium fondu, du quartz ou de la silice amorphe ; il trempait le creuset dans l'eau et on séparait la cristobalite à la pince sous microscope.

(1) FENNER. Zeitschr. f. Anorgan Ch., 85, 1913, p. 275.

préparé divers échantillons de cristobalite dans les conditions les plus dissemblables, en utilisant comme matières de départ successivement ; la silice amorphe, le quartz (cristal de roche, quarzite, silex, sable) et la tridymite.

La réversibilité de la transformation peut être observée aussi bien sur des échantillons de *cristobalite impure* que sur de la cristobalite pure ; mais il y a avantage à utiliser ces derniers pour rechercher d'une façon plus précise le début et la fin de la transformation et se rendre compte si elle est progressive ou instantanée.

MODE OPÉRATOIRE

Les baguettes ont été préparées comme il

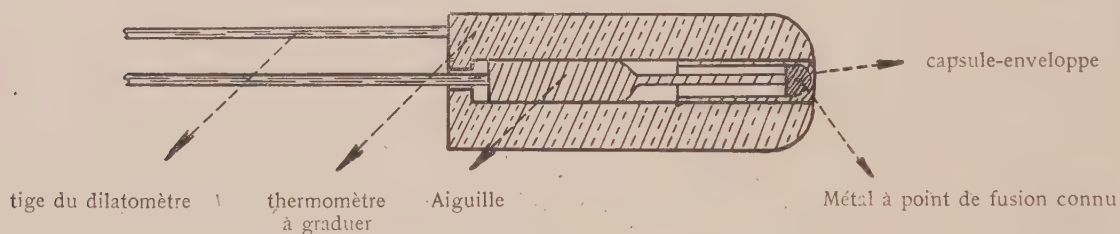


Fig. 10

a été décrit précédemment. Avec notre dispositif, la mesure de la température n'était connue qu'à 5° près, mais comme la différence à observer était, d'après FENNER, de l'ordre de 30-70°, on pouvait espérer que le même mode de mesure pouvait être utilisé.

RÉSULTATS

Ayant opéré tout d'abord sur de gros échantillons (1), nous avons constaté qu'il y avait en effet un décalage de 20-20° en chauffage et en refroidissement et que la transformation était simplement dû à la

(1) 10-15 m/m de diamètre.

mauvaise conductibilité de l'échantillon de silice, entraînant une hétérogénéité dans la distribution des températures ; aussi nous avons utilisé dans de nouvelles expériences des baguettes de 5 mm. de diamètre.

Nous avons cherché aussi à augmenter la précision de la mesure de la température en utilisant comme étalon de dilatation (thermomètre) un échantillon en zinc (1). métal excessivement dilatable.

Avec ce nouveau dispositif la température était connue à 2° près (2).

Ayant repris l'étude du point de transformation avec ces deux modifications (emploi d'échantillons minces et thermomètre en zinc), nous avons observé que :

1° La transformation au chauffage et au

(1) L'emploi du zinc comme étalon de dilatation pouvait paraître osé, car ce métal posséderait, d'après certains auteurs, trois modifications allotropiques et serait donc susceptible de prendre la trempe. Nous avons étudié l'influence de la trempe (air, eau) sur la dilatation du zinc pur, fondu et martelé. La courbe expérimentale s'est montrée la même dans tous les cas, et n'a jamais présenté d'anomalies ; elle peut donc se prêter à la mesure des températures.

(2) *Graduation du thermomètre en zinc.* — Nous nous sommes servis du dilatomètre lui-même. Comme la figure le montre, la tige de silice du dilatomètre butait contre un corps à point de fusion franc et déterminé à l'avance (à l'appareil à H₂SO₄). A cet effet, nous avons utilisé outre quelques métaux purs (Sn, Bi), diverses substances organiques. Au moment où l'on atteignait le point de fusion, le levier appuyant contre la substance, tombait brusquement et la brisure de la courbe donnait ainsi la température correspondante.

refroidissement était instantanée. Dans nos mesures elle s'étalait au plus sur 6° et c'est précisément l'ordre de grandeur de l'écart expérimental de distribution des températures entre le thermomètre et l'intérieur de la baguette de cristobalite, mauvaise conductrice.

2° Elle était la même au chauffage et au refroidissement.

3° Elle était encore la même quelles que fussent les conditions de préparation de la cristobalite employée.

Cette température est de $207 \pm 6^\circ$.

TREMPE DE LA CRISTOBALITE β .

Historique. — Dans un article paru en 1913, ENDELL (loc. cit.) (1) avait prétendu que la transformation au refroidissement (220°) de la cristobalite ϵ en α était si difficilement réversible, qu'il fallait des heures pour voir la cristobalite redevenir biréfringente.

Cette constatation lui avait paru tellement sûre, qu'il avait basé sur cette propriété un procédé de dosage de la cristobalite en présence de tridymite. La tridymite resterait biréfringente au chauffage au-dessus de 300° même, alors que la cristobalite s'éteint à 220° . Au contraire, au refroidissement, seule la tridymite resterait biréfringente.

Nos expériences. — Au contraire les très nombreuses (2) expériences faites au dilatomètre nous ont toujours montré la *réversibilité parfaite* de la transformation au refroidissement.

Non seulement nos essais de trempe dans

le dilatomètre ont échoué (1), mais des grains de cristobalite projetés à la température de 1000° dans CCl_4 , puis agglomérés à froid par compression à la presse hydraulique ($1000 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$), ont donné au dilatomètre une courbe réversible avec la température, *avec retour au zéro* du stylet enregistrant la dilatation (2). On ne peut invoquer l'influence de la pression, car des essais au dilatomètre à mercure, faits sur de la poudre, ont donné les mêmes résultats.

Il est possible que le phénomène de trempe observé par ENDELL soit dû à la tridymite γ . La transformation au refroidissement de la tridymite γ en ϵ ne se produit pas en effet instantanément, comme à l'échauffement (point 163° de FENNER) ; elle est *progressive* et s'étale sur une certaine zone de température (3). Comme à l'époque cette variété de tridymite n'était encore pas connue, la confusion s'explique peut-être.

Rappelons d'ailleurs que la non-réversibilité de la tridymite γ en tridymite ϵ a été signalée par FENNER lui-même (loc.-cit.) (4).

(1) Trempe du tube enveloppe du dilatomètre dans la glace (correspondant à un refroidissement à 0° de l'échantillon placé à l'intérieur en un quart d'heure).

(2) Si la cristobalite ϵ se détrempeait au cours de l'expérience (*pendant le chauffage* au dilatomètre) au-dessous de 207° , l'échantillon de silice n'aurait plus en fin de la mesure sa longueur primitive et le stylet ne reviendrait pas au zéro.

(3) La transformation à 117° est au contraire parfaitement réversible.

(4) FENNER. Zeitschr. f. Anorgan. Ch., 1913, t. 85, p. 185.

Il dit textuellement : « Nos expériences nous font conclure que la transformation inverse ou refroidissement se produit à une température plus basse qu'à l'échauffement et s'étale sur un gros intervalle de température. C'est pour cela qu'au refroidissement on ne retrouve pas de point anguleux. »

Le dilatomètre n'en donne pas non plus (courbe 6).

(1) K. ENDELL. — St. u. E. 1913, p. 392.

(2) Plus de 200.

CHAPITRE IV

Applications de la méthode dilatométrique

1^o DÉTERMINATION QUANTITATIVE DES CONSTITUANTS DES BRIQUES SILICE

Nous avons indiqué que le but de notre travail était de *reconnaître* et de *doser par dilatométrie* les diverses variétés de silice dans un mélange p. ex. dans une brique silice.

Avant d'aborder l'étude de cette méthode particulière, nous allons résumer brièvement les procédés habituellement employés pour déterminer la constitution des briques de silice.

MÉTHODES POSSIBLES POUR DÉTERMINER LA CONSTITUTION DES BRIQUES SILICE

Pour différencier les états allotropiques de la silice, on ne peut guère songer qu'aux propriétés physiques : (densité, indice, forme cristalline, dilatation).

Les ressources de l'analyse chimique se trouvent en effet en défaut, la silice étant un des corps les plus inertes de la Chimie (1).

Méthode densimétrique. — A notre connaissance cette méthode n'a pas été employée.

Principe. — Lorsqu'on mélange des corps à densité différente, sans qu'il en résulte une variation de volume, on peut admettre que dans ce mélange il y a addition des volumes spécifiques (2).

(1) Voir cependant, à la page « chaleurs de réaction » sur la potasse fondue.

(2) Soit δ la densité d'un mélange de constituants à densités respectives $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \dots, \delta^n$ et $p_1, p_2, p_3, \dots, p^n$ leurs proportions pondérales dans 100 du mélange, on a :

$$(1) \quad \frac{100}{\delta} = \frac{p_1}{\delta_1} + \frac{p_2}{\delta_2} + \frac{p_3}{\delta_3} + \dots + \frac{p^n}{\delta^n} \text{ et}$$

$$(2) \quad p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p^n = 100.$$

Mode opératoire. — Au point de vue expérimental, dans le cas d'un mélange de plus de deux composants, la méthode des densités exige des séparations.

Le quartz se sépare relativement facilement (1). En recommençant plusieurs fois l'opération *sur le quartz séparé*, on obtient sa proportion par simple pesée. La manipulation est malheureusement assez longue (4 heures).

Par contre la séparation par densité de la cristobalite, de la tridymite et du verre de silice est à peu près impossible, en raison du faible écart des densités. Nous nous sommes contentés de prendre la densité moyenne du résidu. Pour obtenir la proportion de cristobalite et de tridymite, nous *admettions* que dans la brique il n'y avait pas de silice amorphe.

Dans cette hypothèse, de la densité du mélange, on déduit (2) la proportion des deux composants.

Les résultats chiffrés de l'application de cette méthode à quelques briques seront donnés ultérieurement comme application à la vérification du dosage dilatométrique.

Il convient cependant de signaler que la mesure même de la densité absolue est une opération *excessivement délicate* et que cette détermination exige des soins tout particuliers.

Il convient de remarquer que la loi d'additivité n'est applicable qu'aux *volumes spécifiques* et non aux *densités*.

(1) En utilisant un dispositif de trépidation, comme pour le lavage des minerais.

(2) Par la formule :

$$\frac{100}{\delta} = \frac{p_1}{\delta_1} + \frac{100 - p_1}{\delta_2} = \frac{p_1}{2,26} + \frac{100 - p_1}{2,34}$$

p_1 étant la proportion de tridymite dans le mélange, *après* séparation du quartz.

DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ (1) DES VARIÉTÉS DE SILICE

Intérêt. — La détermination de la densité absolue des états allotropiques anhydres de la silice est importante non seulement pour identifier ces formes pures, mais aussi pour suivre les progrès de la transformation de ces variétés.

Le procédé opératoire semble être élémentaire à priori, mais en réalité il est plein de difficultés.

Méthodes classiques. — Les deux méthodes classiques : celle de la balance hydrostatique et celle du flacon ne sont facilement applicables que si l'on possède des cristaux suffisamment gros et compacts.

Dans le cas de poudres ou d'échantillons très fendillés (quartz étonné), il se produit un mauvais mouillage. L'air n'est pas entièrement chassé et les résultats sont d'autant plus mauvais (trop faibles) que :

1° le liquide densimétrique mouille moins parfaitement (ce qui dépend de la constante capillaire : liquide, variété de silice) ;

2° que la poudre est plus fine.

Cet inconvénient de non pénétration du liquide à l'intérieur des fentes du corps est tellement sérieux que l'ébullition prolongée n'y remédie que dans des cas particuliers où les craquelures ne sont pas trop fines.

Quelques exemples de difficultés particulièrement grandes. — C'est ainsi que M. LE CHATELIER (loc. cit) (2) et ENDELL (loc. cit) (3) ont observés chacun de leur côté que la densité de la cristobalite (4) obtenue par calcination de la calcédoine était de 2,16 au lieu de 2,347. ENDELL estima que pour le quartz étonné l'erreur était moindre, tout en atteignant cependant 0,02.

On voit par là l'importance qu'à la détermination exacte de la densité absolue des formes de

silice ou de leurs mélanges. Il ne s'agit pas là d'une discussion oiseuse sur la valeur de la quatrième décimale : déjà la première peut être fausse de plusieurs unités.

La détermination de la densité par la méthode classique (c.-à-d. par rapport à l'eau), n'a donc de sens que dans le cas cristaux isolés nettement visibles à l'œil.

C'est le cas de la cristobalite obtenue dans sa zone de stabilité, c.-à-d. au-dessus de 1.475° par cristallisation dans un bain fondu (1).

Par contre la détermination par la méthode classique de la densité de la cristobalite *cryptocristalline*, obtenue au-dessous de 1.475°, et que nous avons utilisée dans la plupart de nos mesures dilatométriques, donne des résultats variables et incohérents.

Les mêmes inconvénients se retrouvent pour le quartz fortement étonné qui devrait donner 2,65 et ne fournit souvent que 2,45 (2).

Les difficultés sont encore plus grandes pour la silice amorphe. — Lorsqu'elle n'a pas été calcinée au-dessus de 1.000° il y a réhydratation par l'eau du pycnomètre, mais même si cela n'a pas lieu, il est presque impossible d'éliminer tout l'air par simple ébullition.

Guidés par l'idée du volumomètre à ciment de M. LE CHATELIER (3), nous avons cherché un liquide densimétrique autre que l'eau et mouillant bien toutes (4) les diverses variétés de silice.

EXPÉRIENCES DE RECHERCHE DE LA MEILLEURE MÉTHODE

Nous avons expérimenté une série de liquides organiques. Voici les résultats obtenus :

1° A grosseur de grains égale (5) les diverses variétés de silice ne sont pas également bien mouillées par un même liquide (ce qui n'a rien d'anormal).

(1) L. LONGCHAMBON (loc. cit.), C. R. (180), 1925, p. 1855. GAUBERT (loc. cit.) donne 1,346.

(2) De là le danger des mesures de densité des briques, par la méthode classique, lorsque le quartz a été préalablement étonné, la partie non transformée présentent les inconvénients cités.

(3) H. LE CHATELIER et BOGITCH. C. R. 163, 1916, p. 459.

(4) CCl_4 p. ex. mouille très différemment les diverses variétés de silice.

(5) Tamis 200-240.

(1) On consultera avec fruit l'étude de JACKSON sur ce sujet : Amer. Soc. Testing. Materials, Juny 1916.

(2) H. LE CHATELIER. Silice et silicates. Paris, Dunod, 1914.

(3) K. ENDELL. Zeitsch. f. Anorgan. Ch., 1912, 75, p. 255.

(1) Sa pureté a été contrôlée par la disparition de la biréfringence à 220° de tous les grains épars et aussi par son indice moyen 1,487.

2° Sur une trentaine de liquides expérimentés, c'est l'éther de pétrole qui nous a donné les meilleurs résultats, et cela pour *toutes les variétés* de silice.

Ce liquide s'est montré supérieur au tétrachlorure de carbone.

3° En utilisant l'éther de pétrole, on peut obtenir la densité absolue de *n'importe quelle variété de silice* (1) avec une précision $\pm 0,003$.

La durée d'une expérience est d'environ une demi-heure, toutes les pesées et l'équilibre des températures y compris. L'ébullition n'est pas nécessaire: les bulles d'air sont totalement éliminées à froid, par simple agitation (5 min.), le mouillage étant excellent.

La grosseur de grains n'a pas d'influence sur les résultats, sauf quand on a des grains trop gros (tamis > 50) qui peuvent occlure de l'air emprisonné à l'intérieur.

Il est donc prudent d'opérer sur un produit ayant passé au tamis 80 au moins.

CONCLUSION

En utilisant comme liquide densimétrique l'éther de pétrole, on peut obtenir la densité absolue des variétés de silice ou de leurs mélanges (briques en particulier), avec la même précision que les densités en général.

MÉTHODE OPTIQUE.

Cette méthode, comme la précédente, suppose essentiellement que chaque grain ne renferme qu'une seule espèce.

Le procédé optique a été appliqué très récemment pour la 1^{re} fois au dosage des constituants des briques silice par O. KENNETH SEAVER (2). Il est basé sur la différence des indices des diverses variétés de la silice.

(1) P. ex. de la cristobalite obtenue en partant de calcédoine calcinée (H. LE CHATELIER et ENDELL, loc. cit.). Alors que ces deux auteurs avaient obtenu dans l'eau 2,16 (nous avons cependant trouvé 2,20 dans le même cas en utilisant l'eau), dans l'éther de pétrole on obtient 2,34.

(2) O. KENNETH SEAVER, Transact. Amer. Soc. Test. Mat. Juny, 1916.

La brique pulvérisée est tamisée *entre deux tamis* très voisins et suffisamment fins (1) pour que chaque grain ne renferme autant que possible qu'une seule espèce.

Les indices de réfraction moyens des variétés de silice sont respectivement :

Quartz	: $i = 1,544$
Tridymite	: $i = 1,477$ (2)
Cristobalite	: $i = 1,487$ (2)
Verre de silice	: $i = 1,457$

On introduit sous l'objectif du microscope polarisant un certain nombre (3) de grains de la brique tamisée et on les compte. Ensuite on noie la préparation dans un liquide d'indice 1,477. La tridymite et le verre de silice deviennent invisibles. On détermine le nombre de grains visibles qui sont constitués de quartz et de cristobalite.

Le rapport du nombre de grains disparus à la vision au nombre total de grains, donne l'évolution de la proportion de la tridymite + verre.

Pour avoir la cristobalite, on noie un autre échantillon dans un liquide d'indice voisin 1,487 et on compte le nombre de grains s'éclairant. Seul le quartz reste nettement biréfringent, la tridymite restant néanmoins visible. Cette dernière mesure fournit donc la proportion de quartz seul. Par différence on a la cristobalite.

La méthode est extrêmement laborieuse, Pour avoir une moyenne à peu près sûre, il faut faire un grand nombre de déterminations (au moins 15).

La cause d'erreur principale réside dans le

(1) Nos 140-150 dans nos expériences; 240-261 dans celles de M. DOWELL.

(2) D'après L. LONGCHAMON (loc. cit.). C. R. 180, 1925, p. 1855.

(3) Au moins 30-40.

fait que chaque grain n'est pas forcément composé d'un seul constituant. En particulier on rencontre très souvent des grains formés de quartz au centre et dont la périphérie est de la cristobalite.

Cette méthode est d'un emploi commode pour le dosage du quartz, mais non pour la détermination de la cristobalite et de la tridymite.

Nous donnerons plus loin un exemple de détermination par ce procédé des constituants de briques étudiées au dilatomètre. On verra que l'ordre de grandeur de l'approximation de la mesure est moindre qu'avec la méthode dilatométrique.

MÉTHODE DILATOMÉTRIQUE

Historique. - Nous avons vu que les courbes de dilatation des diverses variétés de silice étaient approximativement connues depuis 1890.

Il est assez étonnant de constater que bien peu d'auteurs aient songé à utiliser la dilatation *au moins* comme moyen d'identification des variétés de silice. Pourtant de tous les procédés physiques c'est l'un de ceux qui permet de les caractériser le plus commodément.

Signalons cependant qu'en 1912 ENDELL (loc. cit.) (1) s'en était servi pour montrer que la dévitrification du verre de silice donnait de la cristobalite et non de la tridymite.

La relation qui existe entre la constitution et la dilatation de la brique n'échappa pas à MAC DOWELL (loc. cit.) (2); il construisit même des courbes théoriques de dilatation

pour divers mélanges des 3 constituants de composition fixée d'avance (1), mais ne songea pas à faire des mesures effectives de dilatation sur ces mélanges en se persuadant d'avance que de telles mesures seraient affectées d'erreurs dues :

1° à la porosité (2).

2° à l'action des fondants.

3° à la mauvaise conductibilité.

Or nous avons déjà vu (page 29) l'influence des facteurs 1 et 3. En particulier, une porosité élevée telle que 60 %, n'a pas d'influence sur la dilatation, pourvu que l'échantillon de brique servant à la mesure soit suffisamment résistant à la pression de la tige du dilatomètre.

L'erreur due à la mauvaise conductibilité de la silice s'élimine en réduisant les dimensions de l'échantillon et en employant un thermomètre formant moufle métallique autour de la baguette de silice.

Nous avons vu aussi que l'action, du liant sur la dilatation était négligeable tant que la température maxima de la mesure reste inférieure à une limite de l'ordre de 800-850°. Comme liant, on peut même employer un corps très fusible tel que le silicate de plomb (600°) sans que la dilatation de la poudre de quartz observée jusqu'à 600° diffère de celle du quartz pur,

(1) Il admit pour la construction de ces courbes la loi d'additivité des volumes spécifiques et les résultats expérimentaux de M. H. LE CHATELIER sur les dilatations de chaque variété.

(2) L'influence de la porosité sur la dilatation a été invoquée par de nombreux auteurs. Un professeur italien, M. FAUSTO BONDOLFI (Rev. Mét., 1918, Extraits) a même fait appel à un autre facteur, assez inattendu, qui serait anisotropie du quartz. Il dit notamment que dans une brique silice les grains de quartz provoquant « à cause de leur dilatation anisotrope » (? !) un changement de la porosité en remplissant les vides.

(1) K. ENDELL, Zeitschr. f. anorgan. Ch., 1912 (79), p. 279.

(2) Rev. Mét., 1918, Extraits.

aux erreurs d'expériences près (°/o de liant introduit).

DOSAGE DILATOMÉTRIQUE

Nous avons vu que les trois variétés cristallisées de la silice possèdent au moins une anomalie instantanée de dilatation, *caractéristique de cette variété*.

On pourra donc utiliser cette anomalie pour reconnaître séparément chacune de ces trois variétés dans un mélange (en particulier dans une brique).

Les anomalies de dilatation sont évidemment maxima pour les variétés pures. Il est naturel d'émettre l'hypothèse que dans un mélange les anomalies des constituants sont proportionnelles à la teneur respective en chacune des variétés.

C'est là la base de la détermination de la constitution des briques silice par dilatomètre.

Procédé d'évaluation des constituants de briques. — Dosage de la Cristobalite. — La cristobalite pure possède à 207° une anomalie instantanée de dilatation de 1,05.

Si la courbe de dilatation d'un mélange de variétés de silice présente à 207° une anomalie a , la proportion de cristobalite dans un mélange sera :

$$\text{cristobalite } \% = 100 \frac{a}{1,05}.$$

Dosage de la tridymite. — La tridymite présente au chauffage deux anomalies instantanées (1) à 115° et 145°. Toutes les deux sont faibles. La courbe de la fig. 8 nous indique que la somme de ces deux anoma-

lies est de 0,26°/o seulement. On voit donc déjà à priori que la précision de la détermination de la tridymite sera moindre que celle de la cristobalite.

$$\text{Tridymite } \% = 100 \frac{a}{0,27}$$

Dosage du quartz. L'anomalie du quartz est aussi relativement faible. Nos mesures lui attribuent la valeur $0,27 \pm 0,02$ (1). A cause de cette faible valeur de cette anomalie et du peu de précision que comporte sa mesure, nous avons pensé à évaluer dans ce cas non pas la dilatation instantanée à 575°, mais la dilatation totale, a' , entre 440° et 575°. Et nous rapportant en effet à nos courbes de dilatation de la figure 8 nous constatons qu'entre ces deux températures seule la dilatation du quartz intervient pratiquement. En effet, les dilatations totales entre ces deux températures (440°-575°) sont respectivement pour les diverses variétés pures :

quartz :	0,77
cristobalite :	0,055
tridymite :	0,06

On peut donc, en première approximation, négliger la dilatation des deux dernières variétés (2) et la proportion du quartz sera :

$$\text{Quartz } \% = 100 \frac{a'}{0,77}.$$

Contrôle de la Méthode dilatométrique. — Nous nous sommes proposé de vérifier

(1) Rappelons que H. LE CHATELIER trouva 0,42 %.

(2) On peut d'ailleurs introduire la correction et écrire, en appelant pc et pt les proportions de la cristobalite et de tridymite :

$$\begin{aligned} \text{quartz } \% &= 100 \frac{a'}{0,77} - (0,00055 \text{ pc} + 0,0006 \text{ p.}) \\ &\pm 100 \frac{a'}{0,77} - 0,0006 (\text{pc} + \text{pt}) \end{aligned}$$

(1) La troisième transformation $\gamma \rightleftharpoons \delta$ n'entraîne en effet aucun changement de densité et correspond seulement à un changement dans la loi de dilatation.

directement l'hypothèse énoncée plus haut.

Vérification sur des essais synthétiques.

Les variétés pures de silice étaient mélangées en proportions connues. La poudre était agglomérée à 3,5 % de silicate de potassium et moulée en baguettes. On séchait à 200°, puis quelques temps à 700°. Ensuite on mesurait la dilatation.

Les mélanges synthétiques employés sont représentés par le tableau.

Les courbes expérimentales obtenues sont données par les graphiques des figures 11 et 12.

La comparaison entre les résultats théoriques et trouvés à partir de l'anomalie est mise en évidence par le tableau 3.

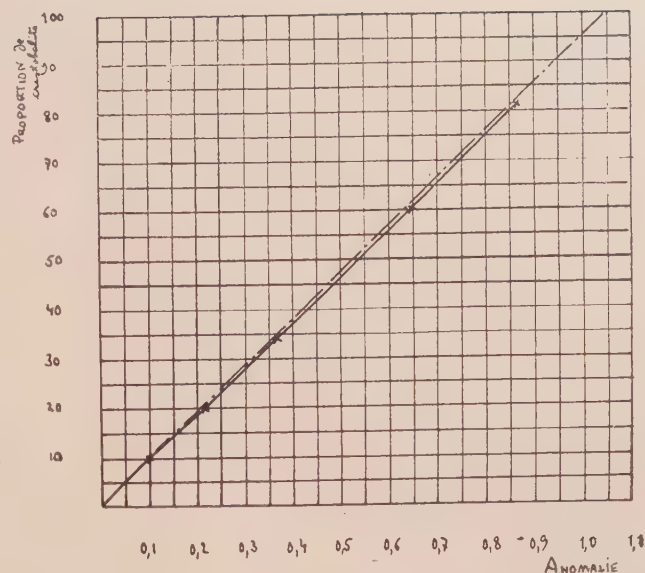


Fig. 13
Proportionnalité de l'anomalie de la dilatation à la proportion du constituant considéré dans un mélange.

TABLEAU III. - VÉRIFICATION DU DOSAGE DILATOMÉTRIQUE

VARIÉTÉ DE SILICE	MÉLANGE N°											
	1		2		3		4		5		6	
	mis	trouvé	mis	trouvé	mis	trouvé	mis	trouvé	mis	trouvé	mis	trouvé
Cristobalite	10	10	60	62	80	83	10	11	33,3	34	20	20,5
Tridymite.	80	74	20	26	10	11	10	15	33,3	34	60	65
Quartz	10	12	20	19,8	10	15	80	75	33,3	30	20	16

Vérification sur des briques de constitution déterminée par la méthode combinée des indices et de la densité. — Les mesures ont porté sur

trois briques silice neuves. La méthode optique n'a pas été appliquée à la différenciation quantitative de la cristobalite et la tridymite.

ECHANTILLON	CONSTITUTION								
	Quartz, méthode de			Cristobalite			Tridymite		
	dilatation	densité	indice	dilatation	densité	indice	dilatation	densité	indice
Brique n.° 1 . . .	20	17	15	34	30	—	37	40	—
Brique n.° 2 . . .	27	31	20	43	38	—	22	25	—
Brique n.° 3 . . .	12	13	15	19	22	—	50	02	—

La concordance laisse encore à désirer. Les écarts sont peut-être dûs, en plus des erreurs d'expérience, à la présence dans ces briques d'une certaine quantité de silice amorphe ou verre de silice, car les impuretés (CaO , Al_2O_3 , fer, alcalis) sont combinés à la silice, ce qui explique que l'analyse dilatométrique ferme *au plus* à 90 0/0.

PRÉCISION DE LA MÉTHODE
DE DOSAGE DILATOMÉTRIQUE

L'approximation des résultats se laisse déduire des valeurs numériques du tableau et des courbes expérimentales des essais synthétiques des fig. 11 et 12 tracées dans les conditions décrites c'est-à-dire avec des vitesses de chauffage convenables.

Cristobalite. — On peut estimer l'approximation à 1 0/0. Nous voyons que c'est le constituant connu avec plus de précision.

Quartz. — L'erreur expérimentale maxima s'est montrée égale à 5 0/0. Le quartz peut être évalué avec autant de précision au microscope polarisant ; d'ailleurs ce que l'on recherche dans les briques c'est de ne pas en avoir du tout.

Tridymite. — C'est le constituant le moins bien connu. Les courbes de la fig. 12, nous montrent en effet que l'anomalie de la tridymite se révèlent à partir d'une teneur de 10 0/0 seulement.

Silice amorphe ou verre de silice. — Se détermine *seulement* par différence. Son évaluation est donc beaucoup moins sûre.

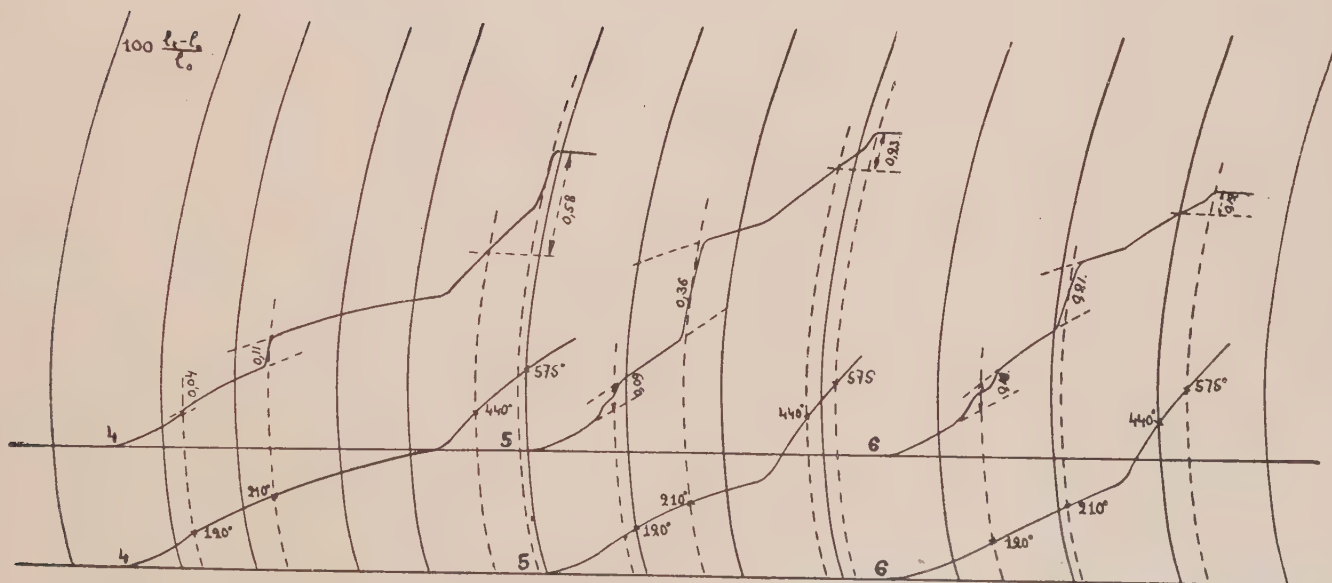
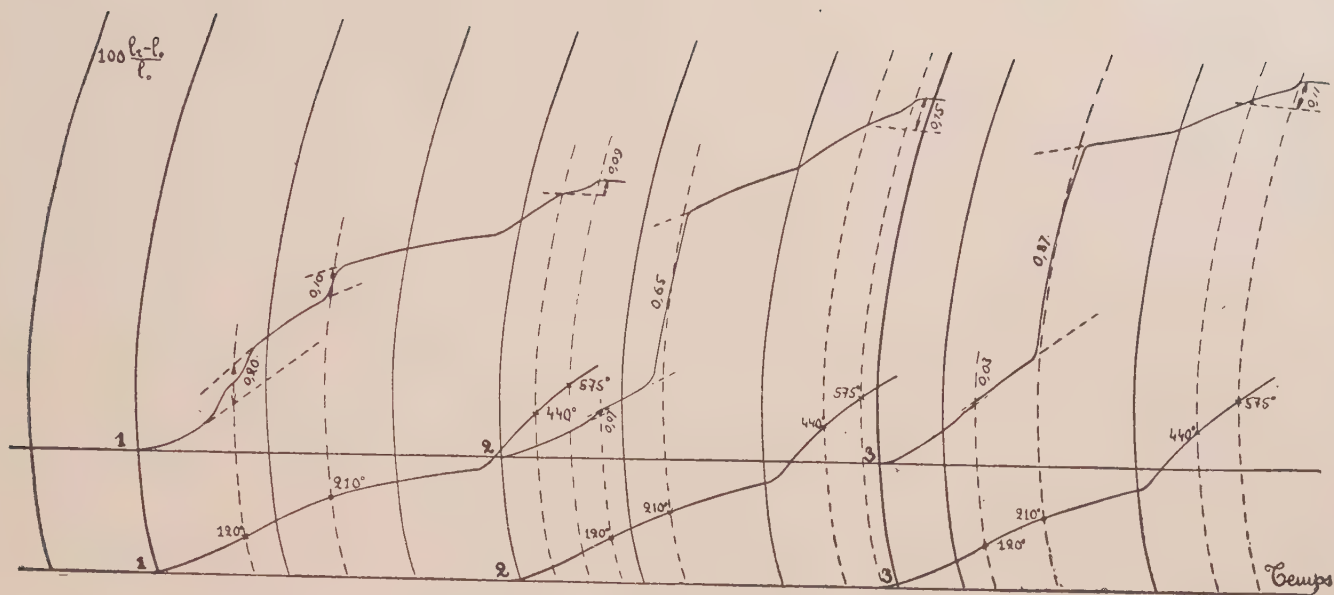


Fig. 11 et 12

Vérification du dosage dilatométrique sur des essais synthétiques
(Les brisures dans les courbes de chauffage correspondant à des changements de régime)

APPLICATION DU DILATOMÈTRE A L'ÉTUDE DE LA MATIÈRE PREMIÈRE

CONTRACTION DES QUARTZITES AU COURS DE LEUR CUISSON

Par cuisson le quartz gonfle du fait de sa transformation en variétés de silice à densité plus faible. Un certain nombre d'auteurs ont constaté que le gonflement des quartzites au cours de la cuisson n'était pas continu.

Aspect du phénomène. — Le quartzite gonfle d'abord, puis se contracte et ce n'est qu'après avoir éprouvé une certaine diminution de volume, qu'il se remet à gonfler, jusqu'à atteindre son maximum (1).

Ce phénomène curieux n'est pas accidentel et a été constaté pour un grand nombre de quartzites.

Le premier savant qui l'ait observé a été M. SOKOLOV (2).

En 1912, K. ENDELL (3) (loc. cit.), en étudiant particulièrement la cuisson des quartzites fit la même remarque ; il s'exprime à ce sujet ainsi :

« Auch konnte die merkwürdige Erscheinung beobachtet werden, dass bei wiederholtem Brennen manchmal eine kleine Schwindung eintrat ».

En 1918, le professeur italien FAUSTO

BONDOLFI (1) fit la même constatation en disant textuellement :

« Tout quartzite après avoir subi à la cuisson un premier gonflement de 8-12 %, présente ensuite un retrait de 3 % environ ».

L'auteur attribue ce retrait à la transformation de la cristobalite en tridymite, « opération qui comporte toujours un retrait avec réduction de volume de 3-4 % ». (loc. cit. p. 382).

Cette explication est pour le moins extraordinaire, car la transformation correspond au contraire à un *gonflement* de :

$$\Delta v = 100 \left(\frac{2,35}{2,27} - 1 \right) = 3,2 \%$$

Le texte de la *traduction* est cependant très net, et l'auteur y revient plusieurs fois. Nous n'avons malheureusement pas eu la mémoire original à notre disposition.

La revue de Métallurgie, en commentant cet article explique au contraire ce retrait par la fusion du ciment (impuretés), ce qui reviendrait à la diminution de la porosité. D'après cette interprétation, le phénomène serait analogue à ce qui se passe dans la cuisson des pâtes d'argiles.

Cette dernière explication paraît plus sérieuse, mais nous démontrons quelle n'est pas exacte non plus.

(1) Ce maximum est variable d'un quartzite à l'autre.

(2) Collaborateur de GROUM GRJIMAILO. Verhändl. Min. Gesellsch. St-Petersburg, 1910, p. 473.

K. ENDELL. St. u. E., 1913, p. 394.

(1) Rev. Mét. Extraits, 1918.

Explication du phénomène du retrait. — La vraie raison du phénomène a été trouvée par l'auteur lui-même qui le découvrit. M. SOKOLOW dit à ce sujet :

« Le quartz devient d'abord amorphe et c'est seulement ensuite qu'il cristallise en tridymite » (1).

Comme présomption expérimentale favorable à cette hypothèse, l'auteur russe avait constaté qu'un quartzite chauffé *en bloc* à 1300-1450° donnait des parties, ayant un indice de 1,46 et une densité de 2,23 : caractéristiques de la silice amorphe.

L'explication du retrait devient donc très simple. Le quartz se transforme d'abord en silice amorphe, ce qui correspond à un gonflement. La silice amorphe donne ensuite par une cuisson ultérieure de la cristobalite, ce qui entraîne une contraction.

La remarque de SOKOLOW passa inaperçue.

En 1911, HOLMQUIST (2) crut avoir démontré à l'aide du microscope polarisant que le quartz passait à l'état amorphe avant de donner la tridymite.

Nos expériences relatives à l'amorphisation du quartz. — Nous croyons pouvoir apporter une nouvelle preuve en faveur de l'hypothèse de M. SOKOLOW, basée sur des mesures de dilatation.

Les figures 14 et 15 nous donnent les courbes de dilatation d'un quartzite cristallin luxembourgeois ($\text{SiO}_2 = 98,8\%$), au cours de quatre cuissons *successives* à 1.050°, de 2 heures chacune.

Remarquons tout d'abord que les expériences ont porté sur une baguette taillée dans un *bloc* de quartz de densité apparente

2,646, par conséquent, de porosité négligeable.

La courbe n° 1 (quartzite avant cuisson), nous donne la dilatation du quartz pur à 1 % des impuretés incluses près.

Les courbes 4 et 3 représentent la dilatation de la même baguette *après* la première et la deuxième cuisson à 1.050°.

On voit par la courbe 2 que 20 % du quartz ont disparu, sans qu'il se soit formé de cristobalite, *dont nous pouvons cependant décélérer* 1 %.

Dès la troisième cuisson (toujours à 1.050°), on voit subitement apparaître la cristobalite (anomalie à 210°), *sans que la valeur du quartz change* (dilat. entre 450° et 575°).

A la cuisson suivante (courbe 4) la proportion de cristobalite augmente encore, sans modification du quartz et, en continuant à cuire (1) l'échantillon, elle ne change plus (2). *Il n'en est pas de même du quartzite en poudre.*

Il semble bien qu'on puisse conclure de cette expérience que

1° Avant de donner la cristobalite, le quartz passe à l'état amorphe. Il ne paraît pas logique en effet d'attribuer la disparition du quartz à la formation de tridymite (3).

2° Si l'on évalue la proportion maxima de

(1) La cuisson a été poursuivie une semaine dans un four de verrerie (1.300°), l'échantillon étant placé dans un pot fermé.

(2) En raison de la localisation des impuretés, manifestées par l'examen du quartzite en lames minces. Seules se transformant les zones qui les entourent.

(3) Notre appareil nous permet en effet d'affirmer nettement quelques pour cent de tridymite (10 certainement) et il a disparu 20 % de quartz; d'autre part, si cette hypothèse était vraie, la tridymite formée, stable dans cette zone de température, ne pourrait ensuite donner de la cristobalite.

(1) SOKOLOW (loc. cit.) Verhand. Min. Gesellsch. St. Petersburg, 1910, p. 473.

(2) HOLMQUIST, Tonind. Zg. Vol. 35, 1911, p. 1325.

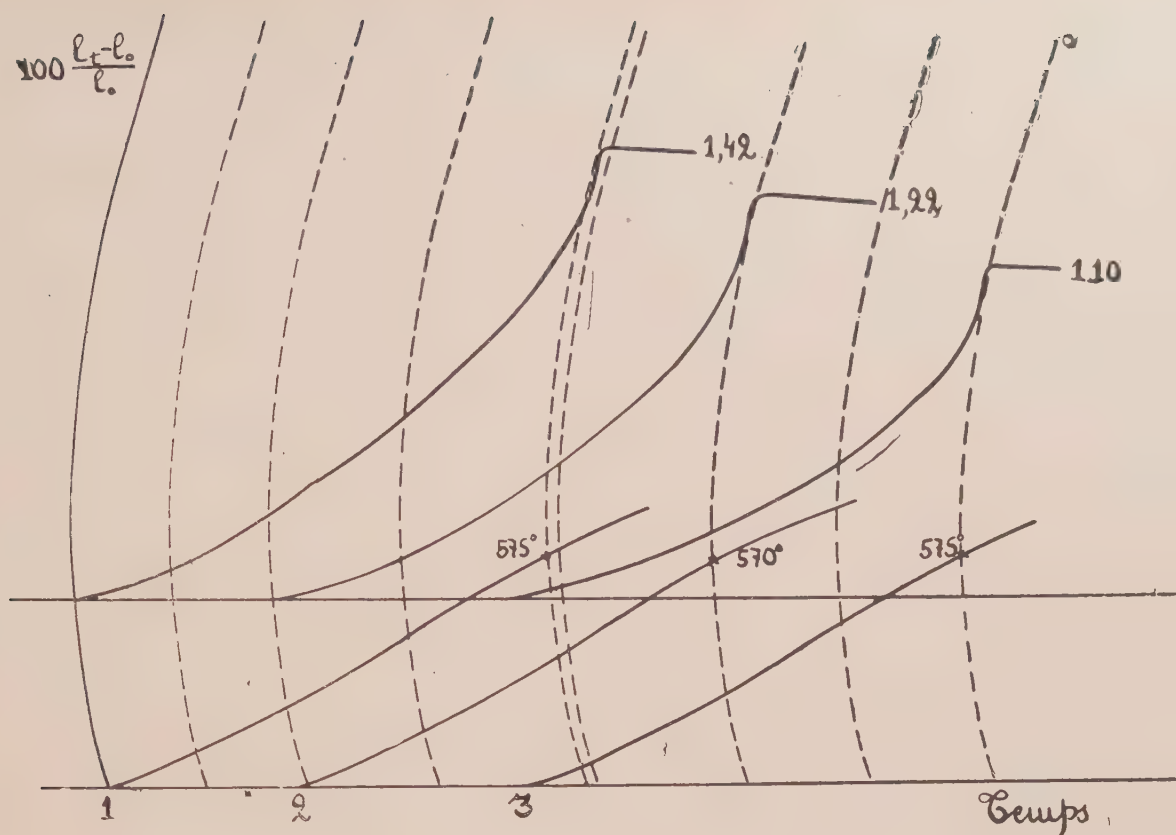


Fig. 14

Amorphisation du quartz

Dilatation d'une baguette taillée de quartzite après des cuissons successives à 1.050°
(2 h. chacune)

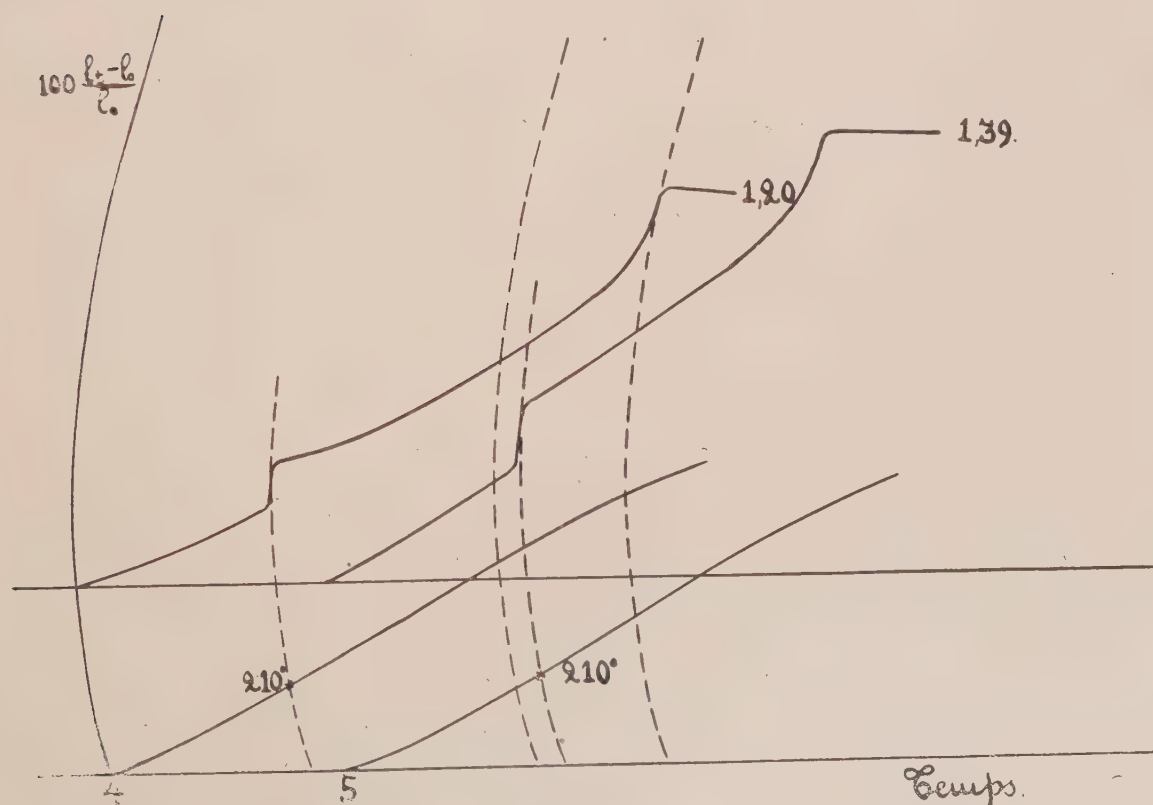


Fig. 15

Amorphisation du quartz (Suite)

silice amorphe apparue (courbe 3), en tenant compte de la contraction subie par le quartz, on constate qu'elle est exactement égale à celle de la cristobalite apparue lors de la cuisson limite (courbe 5).

Le fait de l'amorphisation du quartz paraît donc certain.

LOI D'OSTWALD

*de la succession des équilibres instables
appliquée aux*

transformations polymorphiques de la silice.

D'après la célèbre loi du savant allemand, un système en évolution vers son état d'équilibre stable, passe d'abord par tous les états d'équilibres instables, en commençant par le plus éloigné des conditions d'équilibre.

L'amorphisation de la silice et l'obtention de la cristobalite dans la zone même de stabilité de la tridymite en fournissent une confirmation intéressante.

En effet, la cuisson du quartz entre 875° et 1475° devrait avoir pour terme final d'équilibre la tridymite, mais en raison de l'absence de mobilité des molécules de quartz, il se produit une *série de faux équilibres* ; il se fait d'abord de la silice amorphe, stable seulement au dessus de 1680°, donc la plus éloignée de l'équilibre.

La phase instable qui apparaît ensuite est la cristobalite, qui donne finalement la tridymite. La transformation de ces variétés les unes dans les autres correspond à des cas de polymorphisme indirect, c'est-à-dire à un changement fondamental du réseau. Pour amener les molécules d'une certaine orientation à une autre entièrement dissemblable, il faut que l'édifice moléculaire soit entièrement bouleversé. Or le passage à l'état

désordonné, c'est-à-dire amorphe, rend possible le nouveau groupement.

Quoiqu'on pense d'une telle interprétation (1), la silice offre pour l'étude des faux équilibres un champ particulièrement vaste.

Il était intéressant de confirmer par une autre méthode l'ordre de stabilité des diverses variétés.

CHALEUR DE RÉACTION DE LA POTASSE SUR LES DIVERSES VARIÉTÉS DE SILICE

Nous avons essayé de déterminer le *classement* des chaleurs de réaction de ces variétés sur la potasse fondante. Ce réactif dissout *en pratique instantanément*, à 300°, les quatre variétés : silice amorphe (ou verre), quartz, tridymite et cristobalite.

En comparant dans les mêmes conditions l'élévation de température obtenue par réaction sur le bain, d'un *même poids* des diverses variétés de silice (2), on peut ranger ces variétés par ordre de stabilité. La différence des phénomènes thermiques observés provient en effet de la chaleur de transformation de ces variétés, les unes dans les autres (3).

Mode opératoire. — Dans un four électrique où nous maintenions une température constante de 300° (4), grâce à un moufle

(1) Cette explication nous a été suggérée par M. Louis LONGCHAMON.

(2) Chauffées préalablement à la température du bain.

(3) L'état final est le même : formation de silicate de potasse, qui se dissout dans la potasse en excès. On peut admettre que l'eau formée est entièrement vaporisée dans tous les cas. Il en résulte que la chaleur de transformation du verre de silice en quartz, p. ex., est fonction de la différence des élévations de température observées dans les deux réactions :

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 \text{ quartz} + 2 \text{ KOH fondue} &= \text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{SiO}_2 \text{ verre} + 2 \text{ KOH fondue} &= \text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

(4) Des essais préalables nous ont montré que durant deux heures la température du bain ne variait pas de plus de 1°.

métallique épais (fig. 16), nous disposons un creuset de nickel refermant un poids donné de potasse fondue et deshydratée.

Mesure de la température. — Nous avons utilisé une pince thermo-électrique fer-cons-

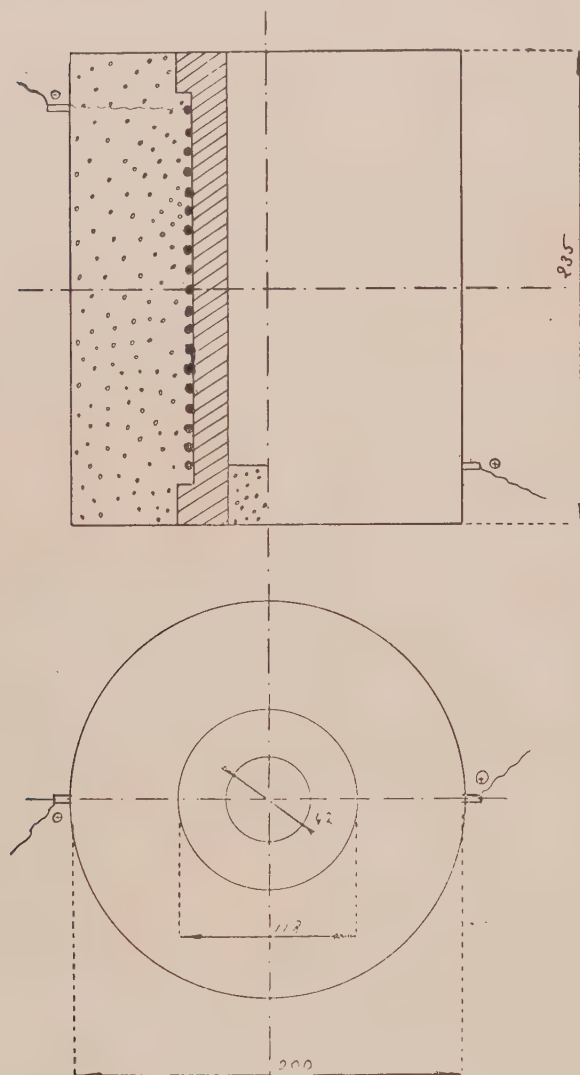


Fig. 16
Classement des variétés de silice d'après leurs
chaleurs de réaction.
Dispositif expérimental

tantan, plongeant *directement* (1) dans la potasse fondue.

Sa graduation a été faite au moyen de points de fusion de métaux purs.

(1) La soudure des deux fils a été faite à l'arc. Nous avons contrôlé qu'au bout d'un assez grand nombre d'ex-

Expérience. — L'équilibre de température à l'intérieur du bain de potasse étant bien établi, on fait tomber brusquement dans ce bain (1) 1 gr. de silice (p. ex. quartz) et l'on note l'élévation brusque de température en remuant le liquide avec la pince même.

Le tableau 4 que nous reproduisons resume les résultats de nos mesures.

EXPÉRIENCES SUR LES CHALEURS DE RÉACTION
DES DIVERSES VARIÉTÉS DE SILICE
SUR LA POTASSE FONDUE

VARIÉTÉ	ORIGINE	VARIATION de la F. E. M. du couple en mmv. (2)
Quartz . .	Cristal de roche, tamis < 100	115
	— — 250	110
	Quartzite — 140	110
Tridymite .	Artificielle, n° 1, tamis < 80	155
	— 1 — 250	150
	— 2 — 100	155
Cristobalite	A partir du quartz pur	170
	— silix	170
	— silice amorphe.	175
Silice amorphe . . .	Verre d'optique, tamis < 140	185
	Silice pp. — 240	190

Il montre que :

1° Pour chaque variété le chiffre obtenu est bien constant. Il est de plus indépendant de la finesse de produit.

2° Pour les diverses variétés on obtient des élévations de température différentes.

3° Le classement d'après les chaleurs

périences, les indications de la pince étaient restées fidèles, malgré un séjour assez prolongé dans la potasse fondue.

(1) Au moyen d'une cuiller basculante en nickel refermant d'avance le gramme de silice; celle-ci est chauffée à la température du four.

(2) L'équation du couple fut déterminée par analyse thermique dans des métaux purs :

$T = -0,32 + 0,264 V.$
en degrés centigrade.

dégagées s'effectue bien dans l'ordre des stabilités des formes allotropiques de la silice, donné par FENNER : silice amorphe, cristobalite, tridymite, quartz.

4° La silice amorphe précipitée et le verre de silice donnent la même élévation de température, ce qui confirme les conclusions de BRAESCO (loc. cit.) (1) sur leur identité.

APPLICATION DU DILATOMÈTRE AU CONTRÔLE DES MATIÈRES PREMIÈRES EMPLOYÉES DANS LA FABRICATION DE BRIQUES SILICE

Dans l'exemple qui précède, l'examen de coupes minces au microscope polarisant avait montré que les impuretés (2) étaient distribuées irrégulièrement, par nids, dans

la roche, c'est ce qui explique que la transformation du quartz a été partielle et localisée autour de ces centres.

La supériorité du Findlingsquartzit tient très probablement à une répartition très régulière des impuretés autour des grains. Il eut été intéressant de déterminer au dilatomètre la dilatation d'une baguette *taillée dans un bloc*. On observerait vraisemblablement une transformation du quartz plus complète.

Nous n'avons pas eu malheureusement de tels échantillons à notre disposition.

L'essai dilatométrique *après cuisson* permet donc de déterminer le meilleurs quartzites, c.-à-d. ceux qui se transforment le plus rapidement à la température la plus basse possible.

(1) BRAESCO, Ann. Phys., t. 14, 1920, p. I.

(2) En particulier : mica blanc et mica biotite.

Application du procédé dilatométrique à la détermination de la constitution de quelques briques silice

BRIQUES NEUVES

Nous avons donné à la page 39 trois exemples de briques neuves.

Le problème de leur constitution a du reste été traité avec assez de détail par M. DOWELL (loc. cit.) (1) pour que nous n'ayons pas à y revenir.

D'après ce que nous avons vu sur l'amorphisation du quartz au cours de la cuisson des quartzites, on s'attendait à trouver dans les briques neuves une forte proportion de silice amorphe. Cependant dans les trois exemples que nous avons étudiés, on voit que la somme des poids de variétés cristallisées est en général supérieure à 90 %, ce qui semblerait montrer que si elles renferment de la silice amorphe, la proportion en est faible.

Cela n'a rien d'étonnant, car les briques sont cuites ordinairement pendant deux semaines au moins aux montres 15-16; il est donc probable que la silice amorphe a été transformée à son tour.

BRIQUES USAGÉES

Brique de voûte de four Martin (900 cou-

(1) MAC DOWELL. Rev. Mét. Extraits, 1918.

lées). Nous avons étudié la dilatation des trois régions de la brique.

A région exposée à la flamme (fondue sur 3 cm. de prof.).

B région centrale.

C région la plus froide.

Les courbes de la figure 17 nous rendent compte de la constitution des trois zones.

BRIQUE DE VERRERIE

Notre échantillon a été une brique de voûte, ayant fait 3 ans 1/2 de service. La température moyenne de l'intérieur du four a été estimée à 1.300°-1.400° au moyen d'un pyromètre optique enregistreur de H. LE CHATELIER.

Cependant la voûte que les gaz léchaient devait être à une température plus élevée (1.500° par exemple).

La partie exposée aux gaz, d'aspect entièrement blanc sur 5-6 cm. de profondeur est représentée par la courbe 1 de la figure 18. C'est un mélange de cristobalite avec un peu de tridymite.

La partie centrale (courbe 2) sur 5-6 cm. est *entièrement tridymitique*. C'est cette brique dont la dilatation est donnée sous la rubrique « brique de verrerie » du tableau. p. 29.

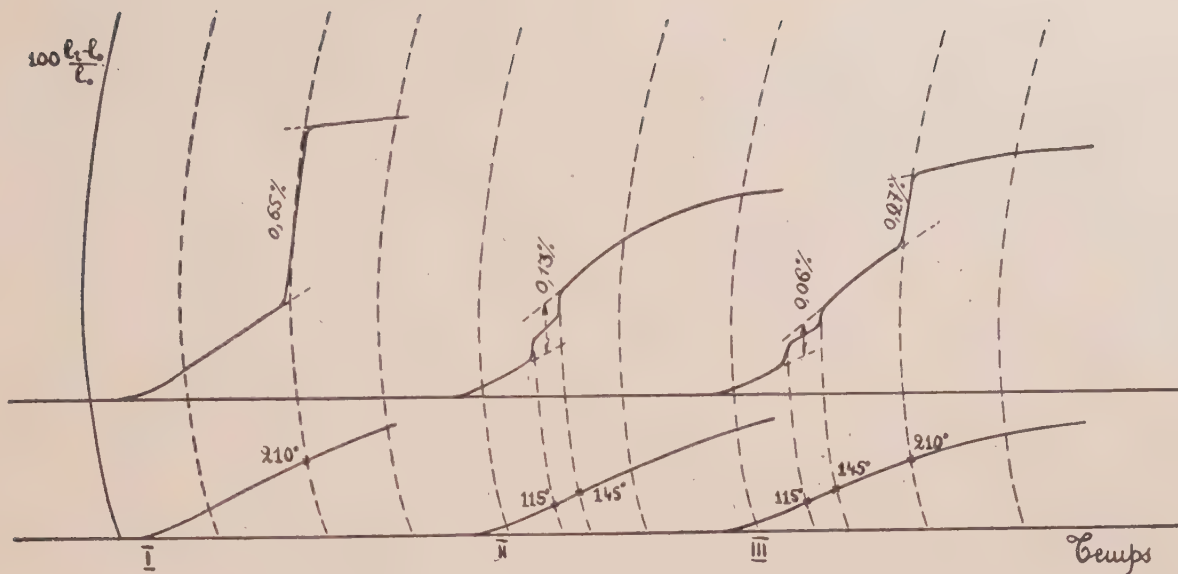


Fig. 17

Brique usagée de four à creuset (900 coulées, 18 mois de service)

- I. Zone grise fondue (12 m/m).
- II. — centrale noire (27 m/m).
- III. — froide jaune clair (10 m/m), parsemée de taches blanches (cristobalite).

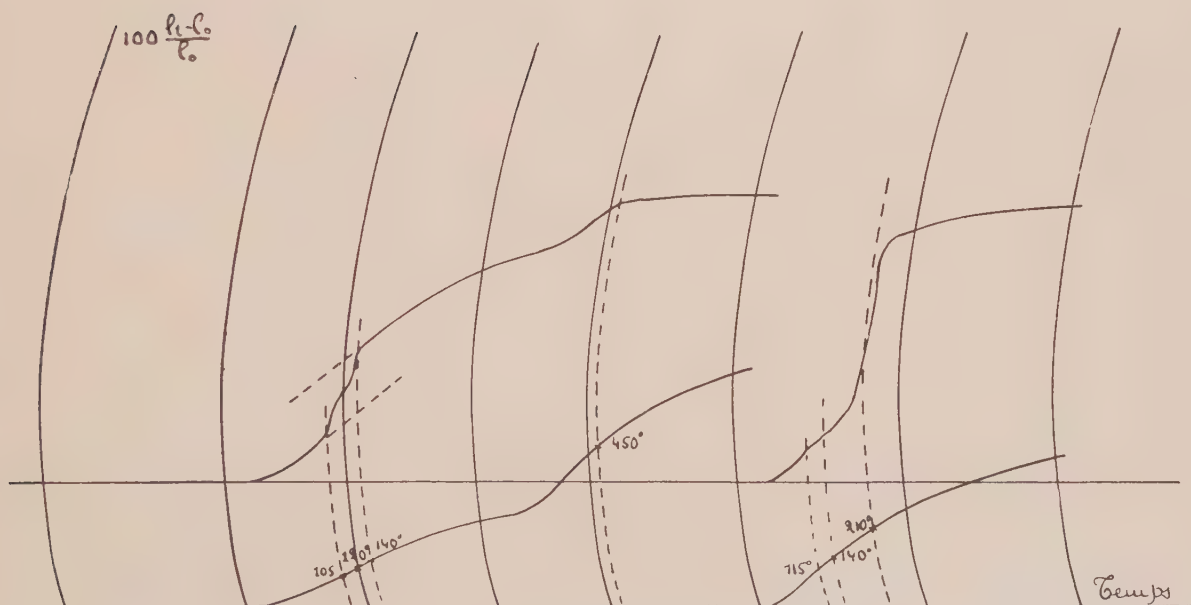


Fig. 18

Constitution de briques silice

Briques de verrerie (3 ans de service de voûte)

- 1. Zone centrale grise (50 m/m).
- 2. Zone blanche chaude (140 m/m).

CONCLUSIONS

Nous résumerons les principaux résultats que nous avons obtenus :

I. — Nous avons déterminé les courbes de dilatation de la cristobalite et de la tridymite pures.

Relativement à la cristobalite nous avons obtenu une dilatation totale et une anomalie de dilatation plus élevées que celles qui étaient admises à l'heure actuelle.

Relativement à la tridymite nous avons obtenu trois anomalies, la troisième (440°) non encore décrite.

La courbe de dilatation de la tridymite ne présente pas de maximum, et s'éloigne peu de la loi linéaire au delà de 440° , avec un coefficient angulaire très faible (jusqu'à 1050° au moins).

II. — Nous avons montré que la transformation de la cristobalite $\alpha \rightarrow$ cristobalite β était instantanée et réversible ; nous n'avons pas réussi à tremper la cristobalite β .

III. — Nous avons appliqué la méthode dilatométrique ou dosage des constituants de la brique silice, et à l'étude des quartzites *après cuisson préalable*.

Les résultats obtenus sont très encourageants et montrent le parti qu'on peut tirer de la méthode dans la fabrication.

IV. — L'étude d'un quartzite après cuisson nous a permis de vérifier que la transformation du quartz était précédée de l'amorphisation et que l'interprétation du *gonflement permanent* après cuisson était de ce chef fort délicate, et qu'il fallait puisqu'au gonflement initial succède un retrait, lui préférer la détermination des constituants *après cuisson*.

Il est intéressant enfin de signaler que la silice dans les transformations de ses diverses variétés obéit à la loi d'OSTWALD dont nous avons pu donner une vérification en classant les chaleurs de réaction sur la potasse de ses diverses variétés.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Propagation de la chaleur (Étude de la conductibilité thermique)

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 27 octobre 1925

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

P. PETIT

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 28 octobre 1925

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM

